



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG02298 – TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

DEPOSIÇÃO DE LSM EM SUBSTRATO METÁLICO PARA
APLICAÇÃO EM SOFC PELO MÉTODO DE COMBUSTÃO DE
SOLUÇÃO ASPERGIDA

LEONARDO DE PAULA SOARES CRUZ

106532

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Vânia Caldas de Sousa

Co-orientador: Dr. Diego Pereira Tarragó

Porto Alegre, agosto de 2017

DEDICATÓRIA

À minha esposa Agnieszka Sas Cruz por
toda a paciência, apoio em momentos
importantes e companheirismo para
superar qualquer desafio.

AGRADECIMENTOS

- À família, amigos e colegas do curso de Engenharia de Materiais da UFRGS por todo apoio, paciência e palavras de incentivo durante a realização deste estudo.
- À minha orientadora do trabalho de conclusão de curso, Prof^a. Dr^a. Vânia Caldas de Sousa, pelos conselhos, pelo apoio, por ter contribuído para o desenvolvimento do meu conhecimento científico e por ter dedicado muito do seu tempo para auxiliar-me nos estudos para o presente trabalho.
- Ao meu co-orientador Dr. Diego Pereira Tarragó pela ajuda e pela oportunidade de trabalhar com sua linha de pesquisa utilizada no desenvolvimento deste trabalho.
- À pesquisadora Msc. Faili Cíntia Tomsen Veiga pelo convívio tanto social quanto profissional e por toda a ajuda e incentivo, agregando muito conhecimento técnico durante a realização deste trabalho.
- Aos meus colegas do Laboratório de Biomateriais e Cerâmicas Avançadas (LABIOMAT) por toda ajuda, apoio e incentivo, contribuindo significativamente nesse estudo.
- Aos meus colegas da empresa ARBRA Engenharia Industrial pelo apoio, aprendizagem, convívio profissional e flexibilidade.

EPÍGRAFE

*“A persistência é o caminho do
êxito.”*

Charles Chaplin

RESUMO

A necessidade da busca por novos meios de geração de energia tem se tornado cada vez mais importante nas últimas décadas, devido às mudanças climáticas causadas principalmente pelas altas taxas de emissão de CO₂ produzidos por fontes convencionais de energia baseadas em combustíveis fósseis. Nesse contexto, as células a combustível surgem como uma fonte de energia alternativa com muito potencial por gerar energia com alta eficiência e de forma sustentável. Devido a isso, muitos estudos têm sido realizados no desenvolvimento de métodos simples e de baixo custo de componentes de células a combustível de óxido sólido (SOFC), tendo em vista a redução dos custos de produção desses dispositivos, o que possibilitaria sua utilização em larga escala. Este trabalho tem o intuito de estudar a deposição de filmes de LSM, usado como cátodo, sobre um substrato metálico usado como interconector em células a combustível, através do método de Combustão de Solução Aspergida. A influência da temperatura de deposição do filme e da diluição da solução precursora foram os parâmetros investigados neste trabalho. Com base nas análises de DRX, observou-se que a fase cristalina de LSM formou-se apenas com temperaturas superiores a 650°C, independentemente da diluição da solução utilizada na preparação da amostra. As análises no MEV indicaram a formação de poros homogeneamente distribuídos e contínuos, características essenciais para sua utilização como cátodo de SOFC, em temperaturas de deposição e concentrações de soluções precursoras mais elevadas. Foi possível obter a fase cristalina sem tratamento térmico pós deposição em placas aquecidas acima de 650°C. A caracterização elétrica, feita por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, indicou que o filme possui um comportamento típico de um material cerâmico. Foi obtido um valor de $1,832 \times 10^{-4}$ eV correspondente à energia de ativação do material, mostrando que o material é um semicondutor com baixo valor de *gap*.

Palavras-chave: CSA, filmes, LSM, combustão, solução, aspergida, deposição, cátodo, SOFC, eletrodo, célula, combustível.

ABSTRACT

The need for the search for new means of energy generation has become increasingly important in recent decades due to climate change caused mainly by the high rates of CO₂ emissions produced by conventional sources of energy based on fossil fuels. In this context, fuel cells emerge as an alternative energy source with a lot of potential for generating energy with high efficiency and in a sustainable way. Due to this, many studies have been carried out in the development of simple and low cost methods of fuel cell components, in order to reduce the production costs of such devices, which would allow their use in a large scale. The purpose of this work is to study the deposition of LSM films, used as cathode, on a metallic interconnector of a solid oxide fuel cell through the process Airbrushed Solution Combustion (ASC). The samples were investigated under the influence of both the deposition temperature and dilution of the precursor solution variations. These are two of the several parameters that of the technique used in this study. Based on the XRD analyzes, it was observed that the crystalline phase of LSM formed only with temperatures above 650°C, regardless of the dilution of the solution used in the experiment. SEM analyzes indicated the formation of homogeneously distributed and continuous pores, essential characteristics for their use as cathode of a SOFC, at higher deposition temperatures and higher concentrations of precursor solutions. The electric characterization, made by means of the electrochemical impedance spectroscopy technique, showed that the film has a typical behavior of a ceramic material. And then, a value of 1.832×10^{-4} eV corresponding to the activation energy of the material was obtained, which shows that this material is a semiconductor with low gap value.

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Denominação
CSA	Combustão de Solução Aspergida
DRX	Difração de raios-x
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-x
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
LSM	Manganita de lantânio dopada com estrôncio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PLD	<i>Pulsed Laser Deposition</i>
SOFC	Célula a combustível de óxido sólido
TPB	Contorno de tripla fase
YSZ	Zircônia estabilizada com ítrio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
2. OBJETIVO	10
2.1. OBJETIVOS GERAIS	10
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
3.1. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO	11
3.2. COMPONENTES DA SOFC	13
3.2.1. Cátodos	13
3.2.2. Ânodos	15
3.2.3. Eletrólitos	16
3.2.4. Interconectores	17
3.3. ESTRUTURA <i>PEROVSKITA</i>	18
3.4. SÍNTESE DE MATERIAIS PARA SOFC	20
3.4.1. Síntese por Combustão	21
3.5. FABRICAÇÃO DE COMPONENTES DA SOFC	23
3.5.1. Métodos de Deposição de Solução Precursora	24
3.5.2. Combustão de Solução Aspergida	25
4. MATERIAIS E METODOLOGIA	27
4.1. PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS	27
4.2. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS	28
4.3. DEPOSIÇÃO DOS FILMES	30
4.4. CARACTERIZAÇÃO	32
4.4.1. Análise das Fases Obtidas	32
4.4.2. Análise Microestrutural	32
4.4.3. Caracterização Elétrica por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1. ANÁLISE MACROESTRUTURAL DO FILME	35
5.2. ANÁLISE MICROESTRUTURAL DO FILME	36
5.2.1. Formação de Fases Cristalinas	36
5.2.2. Análise Microscópica da Superfície do Filme	40
5.2.3. Análise da Espessura	43
5.3. CARACTERIZAÇÃO ELETRÍCA	46
6. CONCLUSÕES	51
7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	52
8. REFERÊNCIAS	53

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a escassez de recursos naturais e o aquecimento global têm influenciado diretamente na vida do planeta, exigindo que se busque uma substituição para os meios tradicionais de produção de energia, baseados em combustíveis fósseis, que dominam o setor energético (MORALES et al., 2008). A crescente demanda mundial por energia elétrica, devido ao crescimento populacional entre outros motivos, faz com que cada vez mais rápido se chegue ao ponto em que as reservas mundiais de matérias-primas para a produção desse tipo de combustível se esgotem. Além disso, a elevação das taxas de aquecimento da temperatura do planeta coincide com o aumento das taxas de emissão de CO₂ por combustão (MORALES et al., 2008; STAMBOULI e TRAVERSA, 2002). Devido a esses fatores surgiu uma preocupação em garantir um desenvolvimento sócio-econômico mundial de forma sustentável para os próximos anos, motivando governos, empresas privadas e instituições de pesquisa a buscarem outros meios para a geração de energia. De maneira a cobrir a crescente demanda energética, sem prejuízo à sustentabilidade ambiental no planeta, tem sido cada vez mais necessário desenvolver e viabilizar, tanto técnica quanto economicamente, fontes alternativas de energia com alta eficiência e que produza níveis mínimos de poluição (FLORIO et al., 2007).

No Brasil, tem sido tomadas algumas medidas tendo em vista a redução do consumo de combustíveis fósseis, como a elaboração de programas nacionais de biocombustíveis, por meio da utilização do bioetanol (BOAVENTURA et al., 2012). Nesse contexto, as células a combustível ganham destaque por possuírem vantagens significativas em relação aos seus concorrentes, pois são dispositivos capazes de gerar energia com eficiência maior que as fontes energéticas convencionais (como motores a diesel, à gasolina ou microturbinas a gás) sem emissão de gases nocivos ao meio ambiente, apresentando taxas de poluição praticamente nulas (FLORIO et al., 2007). Além disso, as células a combustível produzem energia de forma distribuída, isto é, o consumo da energia é feito próximo ou no local de produção da mesma, evitando que haja perdas com transporte e transformação de energia elétrica, que é um problema típico no Brasil, onde se adota um modelo de geração energética centralizado (TARRAGÓ, 2016). Entretanto, o maior obstáculo para a comercialização destes dispositivos é o alto custo da tecnologia, o que implica que mais estudos nessa área sejam realizados com o objetivo de obter um produto com bom desempenho a custos mais baixos (BOAVENTURA et al., 2012).

Com a finalidade de diminuir os custos de produção sem que qualidade do produto final seja afetada, os estudos nessa área têm se tornado cada vez mais importantes. Nos últimos anos, muitas pesquisas foram feitas tendo em vista a fabricação de componentes da célula a combustível por rotas de processamento mais simplificadas. Nesse contexto, muitos métodos de obtenção de cátodos foram estudados por meio de diferentes processos de deposição do componente. Em um trabalho realizado por CONCEIÇÃO et al. (2013) para a fabricação de cátodos cerâmicos, foram feitas deposições de *perovskita* em substrato metálico pelo método sol-gel combinado com uma técnica chamada *dip coating*, que consiste na obtenção do material na forma de pó por sol-gel, na presença de compostos orgânicos, sendo

depositado no substrato a partir de barbotinas. Embora tenha sido obtido filmes com boa estabilidade, o método não permite um rigoroso controle da microestrutura e de espessura do filme. Já num estudo realizado por DE ANGELIS KORB et al. (2013), o cátodo da célula foi obtido por meio de um processo chamado *spray* pirólise usando-se manganita de lantânio dopada com estrôncio como material, depositando-o sobre um interconector metálico por meio de uma ferramenta aspersora a altas temperaturas, obtendo-se filmes finos e porosos de *perovskita* com propriedades satisfatórias para sua utilização como eletrodo.

O método de Combustão de Solução Apergida (CSA), estudado por TARRAGÓ (2016), surge como uma técnica com muito potencial para a fabricação de componentes para células a combustível por ter uma grande versatilidade, justificada pela possibilidade de variar muitos parâmetros que influenciam nas características finais do filme, podendo-se produzir tanto componentes com características anódicas quanto catódicas, para serem depositados em substratos cerâmicos ou metálicos. Nesse sentido, o objetivo desse estudo é realizar deposições de um material cerâmico com estrutura *perovskita* pelo método CSA, tendo em vista a sua utilização como cátodo para células a combustível, em um componente metálico, variando-se alguns parâmetros da técnica para averiguar suas influências nas características finais do produto.

2. OBJETIVO

2.1. OBJETIVOS GERAIS

Deposição de filmes de *perovskita* sobre interconector metálico, tendo em vista a sua utilização como cátodo para células a combustível de óxido sólido, através do método de Combustão de Solução Aspergida, variando-se tanto parâmetros do aparato de deposição quanto da preparação da solução precursora.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Averiguar a influência da temperatura de deposição e da diluição da solução precursora na obtenção do cátodo pelo método de CSA em substrato metálico;
- ii. Analisar a microestrutura dos filmes depositados;
- iii. Analisar o comportamento elétrico do filme.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão bibliográfica apresenta uma abordagem sobre células a combustível de óxido sólido quanto ao seu princípio de funcionamento, detalhando a função de alguns de seus componentes; quanto às diferentes técnicas de sínteses para materiais com as propriedades desejadas, com intuito de utilizá-los em componentes da mesma; quanto aos métodos de fabricação de seus componentes a fim de se obter o produto de interesse.

3.1. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Células a combustível são dispositivos que convertem energia química em energia elétrica, por meio da reação de oxidação de um gás combustível (tipicamente o hidrogênio) concomitante a reação de redução de um gás oxidante (tipicamente ar ou oxigênio) (MORALES et al., 2008). Uma célula a combustível unitária é constituída por três componentes básicos: dois eletrodos (um ânodo e um cátodo), os quais são separados pelo eletrólito. Para fazer a interconexão de uma célula unitária, com a finalidade de potencializar a energia elétrica gerada e assim ampliar a sua faixa de uso, são utilizados outros dois componentes no sistema: o interconector e o selante (TARRAGÓ, 2016). O princípio de funcionamento básico de uma célula a combustível consiste na permeabilização dos gases nos eletrodos, o que catalisa as reações de oxidação (no ânodo) e redução (no cátodo) por meio da condução dos elétrons, que são direcionados para os sítios de reação. O eletrólito, no entanto, tem o papel de conduzir apenas os íons até esses sítios (TARRAGÓ, 2016). Com isso, o sistema tem a vantagem de atuar como uma bateria em que seus componentes não são consumidos conforme as reações eletroquímicas progridem, permitindo que ele nunca pare de fornecer energia elétrica enquanto a alimentação dos gases for ininterrupta (FLORIO et al., 2004). Outra vantagem é que a célula a combustível não depende de reações de combustão para gerar eletricidade, como em sistemas termomecânicos convencionais, permitindo que esses dispositivos tenham eficiência relativamente alta por não serem limitadas ao ciclo de Carnot (FLORIO et al., 2004; TARRAGÓ, 2016; ATKINSON et al., 2004).

As células a combustível são classificadas de acordo com a faixa de temperatura de serviço, com o tipo de eletrólito usado e com o íon transportado. Porém, nesse estudo, será abordado apenas as células a combustível de óxido sólido (CaCOS), conhecida internacionalmente por *Solid Oxide Fuel Cell* (SOFC) (FLORIO et al., 2004).

As SOFCs têm como característica principal o seu eletrólito, o qual se trata de um cerâmico denso. Comumente é usada a zircônia estabilizada com ítrio (YSZ), que é capaz de conduzir íons O^{2-} . Ele se localiza entre o cátodo e o ânodo, que são materiais porosos e permeáveis a gases (TARRAGÓ, 2016). Esse sistema, no qual todos os componentes estão no estado sólido, pode trabalhar em temperaturas mais elevadas que em outros tipos de célula, de modo que a faixa de temperatura de operação dos eletrólitos da SOFC seja de 600°C podendo chegar até 1000°C (AMADO et al., 2007). Isso permite que a célula faça a reforma interna e aceleração da eletrocatalise sem a necessidade de utilizar metais nobres. Além disso, ainda considerando que todos os componentes da SOFC são sólidos, é possível fazer diversas configurações do *design* do dispositivo, como de estrutura tubular ou estrutura planar

“sanduíche” em que as placas são empilhadas em série, ilustradas na Figura 1 (STAMBOULI e TRAVERSA, 2002).

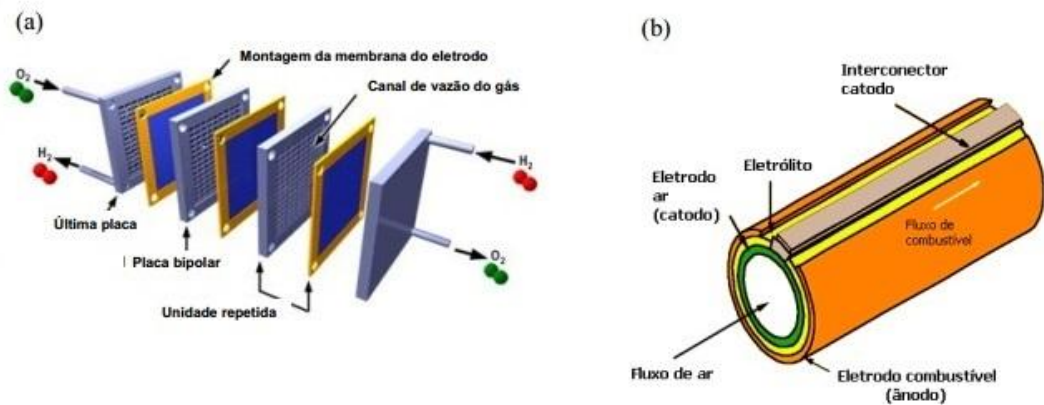
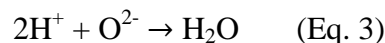
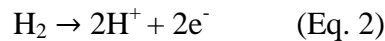
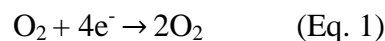


Figura 1. (a) Ilustração do empilhamento na estrutura planar “sanduíche” da SOFC. (b) Estrutura tubular da SOFC (CONCEIÇÃO, 2008).

O esquema de operação de uma SOFC é demonstrado na Figura 2. O ânodo da célula é alimentado pelo gás combustível, que neste caso é o hidrogênio, enquanto que o oxigênio do ar entra no cátodo. No cátodo, o fluxo de oxigênio sofre redução ao passar pelos seus poros e os ânions O^{2-} se difundem através do eletrólito em direção ao ânodo, conforme demonstra a Eq. 1 (STAMBOULI e TRAVERSA, 2002):



O hidrogênio, por sua vez, sofre oxidação no ânodo (Eq. 2), gerando a liberação de elétrons e produtos gasosos. As espécies iônicas $2H^+$ combinam-se com os ânions O^{2-} , descritos na Eq. 3, formando água e os elétrons resultantes dessas reações partem do ânodo para o circuito externo (TARRAGÓ, 2016).

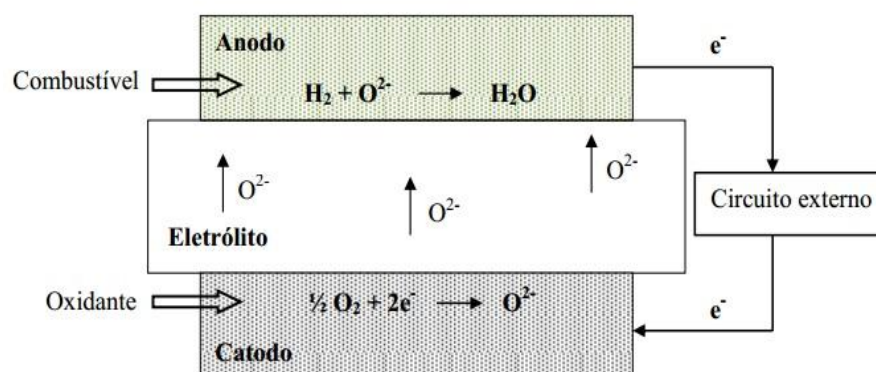


Figura 2. Princípio de funcionamento da SOFC com as reações catódicas e anódicas (ZHU, 2006).

O ciclo recomeça quando os elétrons chegam até o cátodo através do circuito externo, reduzindo o oxigênio a ânions O^{2-} que, por sua vez, difundem-se pelo eletrólito chegando novamente até o ânodo (STAMBOULI e TRAVERSA, 2002).

3.2. COMPONENTES DA SOFC

3.2.1. Cátodos

O cátodo, em uma célula a combustível, é a interface entre o ar (ou oxigênio) e o eletrólito e é o componente do sistema responsável por promover a condução dos elétrons vindos do circuito externo para os sítios de reação de redução, além de ser fundamental na catálise da reação de redução do oxigênio. Desse modo, deve-se fazer uma seleção de materiais que sejam capazes de manter suas propriedades em condições de elevada temperatura e que possuam porosidade suficientemente alta a fim de facilitar a condução do gás oxidante até a interface eletrodo/eletrólito. Além disso, é necessário que esses materiais apresentem boa condutividade mista e alta atividade catalítica capaz de promover a reação de redução do oxigênio (FLORIO et al., 2004). A escolha do material para eletrodos depende de alguns fatores, tais como: a aplicação na qual a célula está envolvida, o eletrólito cerâmico que está sendo utilizado, a faixa de temperatura de operação desejada, o *design* eletroquímico da célula e o método de fabricação do cerâmico (STAMBOULI e TRAVERSA, 2002). Segundo a literatura, devido às altas temperaturas de operação da SOFC, somente metais nobres ou óxidos condutores eletrônicos podem ser usados como materiais para cátodo (NGUYEN, 1993; STAMBOULI e TRAVERSA, 2002). No entanto, torna-se inviável a utilização de metais nobres para aplicações práticas de células a combustível, devido aos elevados custos de matéria-prima e insuficiente estabilidade a longo prazo (STAMBOULI e TRAVERSA, 2002).

Devido a isso, o material que vem sendo muito pesquisado em trabalhos nessa área é a manganita de lantânio. Trata-se de um material que apresenta a estrutura do tipo *perovskita*, que é um óxido com fórmula geral ABO_3 , e tem um coeficiente de expansão térmica muito próximo aos valores de expansão térmica apresentados pela zircônia, que é o material base empregado como eletrólito nas SOFCs. Além disso, o $LaMnO_3$ opera a temperaturas acima de 800°C , já que sua atividade catalítica cai significativamente a temperaturas muito mais baixas (STAMBOULI e TRAVERSA, 2002). A dopagem da manganita de lantânio com estrôncio

faz com que alguns elementos La^{3+} da estrutura sejam substituídos por Sr^{2+} , o que, consequentemente, aumenta a condutividade eletrônica do material pelo aumento da razão $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, que por sua vez, aumenta a quantidade de vacâncias. Segundo TARRAGÓ (2016), isso pode ocorrer tanto em sítios A quanto nos sítios B da estrutura *perovskita*, embora a dopagem nos sítios A seja mais usualmente feita com cátions bivalentes como Sr^{2+} pelo fato desse elemento conseguir estabilizar a manganita perante a YSZ, além de melhorar a condutividade. Já a dopagem no sítio B, apesar de favorecer um aumento da condutividade iônica, ela aumenta excessivamente o coeficiente de dilatação térmica da LSM, fazendo com que a dopagem nos sítios A seja preferível. A quantidade de Sr^{2+} presente na LSM pode determinar algumas características do material. Se estiver em quantidades relativamente pequenas, o Sr^{2+} pode melhorar a sinterabilidade do pó. Porém, se o Sr^{2+} estiver em excesso pode haver uma piora das propriedades mecânicas da LSM (TARRAGÓ, 2016).

As interfaces entre os poros do material do eletrodo (preenchidas pelo gás oxidante), o eletrodo e o eletrólito são regiões em que se tem a área de contato entre essas três fases, as quais são necessárias para as reações de redução no eletrodo. Essas regiões são chamadas de Contorno de Tripla Fase (*Triple Phase Boundary* – TPB), representado esquematicamente na Figura 3, que são os sítios onde as reações de redução do O_2 são favorecidas (CONCEIÇÃO, 2008).

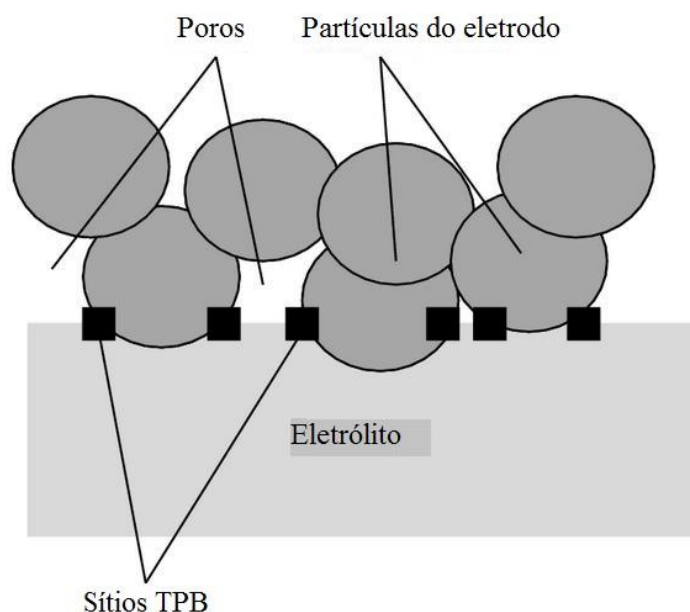


Figura 3. Desenho esquemático da TPB (ZHU, 2006).

Sua extensão, associada à alta energia de ativação de redução do O_2 , governam o desempenho do eletrodo na célula (STAMBOULI e TRAVERSA, 2002; FLORIO et al., 2004). Portanto, quanto mais porosa for a microestrutura do material para o cátodo, maior será a quantidade de sítios reacionais pelo aumento da área da TPB e, dessa forma, melhor o desempenho global do dispositivo. Desse modo, é importante escolher um método de fabricação de cátodos que propicie um determinado nível de porosidade bem como grãos

finos, de modo que esses fatores aumentem a área superficial específica para esses sítios de reações (TARRAGÓ, 2016).

3.2.2. Ânodos

O ânodo da célula a combustível trata-se da interface entre o gás combustível e o eletrólito. É o componente responsável por disponibilizar sítios reativos onde ocorrem as reações de oxidação do combustível por meio da captação de ânions O^{2-} vindos do cátodo, além de ser também o responsável por transportar os elétrons, gerados nas reações eletroquímicas, para o interconector (circuito externo). Para isso, é necessário que o material possua tais características que permitam a difusão do gás combustível pelo ânodo até a interface eletrodo/eletrólito bem como transportar produtos secundários para fora do eletrodo (AMADO et al., 2007).

A fim de facilitar a troca gasosa ocorrida no eletrodo, o material que compõe o ânodo deve ter porosidade que varie entre 20 e 40%. Além disso, como o ânodo ficará exposto ao combustível e suas eventuais impurezas, é fundamental que o material seja capaz de catalisar a oxidação do combustível, suportando a presença de produtos secundários, sem que haja alteração na microestrutura ou perda de propriedades. Os subprodutos formados dependem do combustível usado, logo é importante fazer uma seleção de material adequada, visto que as propriedades do ânodo estão diretamente relacionadas à escolha do combustível utilizado na operação da SOFC (TARRAGÓ, 2016; AMADO et al., 2007).

Outras características fundamentais para o funcionamento adequado do ânodo estão relacionadas com a compatibilidade perante aos outros componentes da célula e com o desempenho do mesmo nas condições de serviço do dispositivo. Assim como o cátodo, o ânodo deve possuir boa estabilidade química e física na faixa de temperatura de serviço da célula; atividade catalítica suficiente para promover a reação de oxidação do combustível; alta condutividade eletrônica e iônica; ser compatível quimicamente com os outros componentes do dispositivo, isto é, não pode haver interdifusão entre os elementos constituintes do ânodo e dos componentes adjacentes assim como não pode haver formação de camada de um eventual subproduto que possa interferir no desempenho da SOFC; ser estruturalmente compatível com os outros componentes, ou seja, o coeficiente de expansão térmica deve ter um valor próximo ao dos outros constituintes do sistema, de modo que não haja geração de tensões entre os componentes durante ciclos de temperatura na operação do dispositivo. Contudo, as propriedades mais relevantes no que diz respeito ao desempenho do ânodo são as propriedades elétricas e eletroquímicas, que estão diretamente relacionadas com a microestrutura do material. Por isso, no momento de fabricação do componente, é de extrema importância ter sob controle parâmetros como composição, tamanho e distribuição tanto de partículas quanto de poros, com o intuito de otimizar a performance do sistema (FLORIO et al., 2004).

A exposição desse eletrodo a uma atmosfera redutora permite que seja utilizado tipicamente um compósito cerâmico-metal como ânodo, mais comumente com matriz de níquel. A utilização do níquel traz uma série de vantagens para essa aplicação, pois se trata de um material com boas propriedades elétricas, catalíticas e mecânicas, além de ter baixo custo

em comparação com outros metais com características similares. No entanto, existem também alguns entraves quanto ao seu uso, como o seu coeficiente de expansão térmica, que é muito alto em relação ao coeficiente de YSZ, material tipicamente usado como eletrólito; a temperatura de sinterização do níquel pode coincidir com a faixa de temperatura de operação da SOFC, o que causa diminuição da porosidade do eletrodo. Neste caso, para evitar esses problemas de ordem prática, utiliza-se um compósito cerâmico-metal (*cermet*) Ni/YSZ. A adição de YSZ forma uma espécie de “esqueleto” na estrutura do Ni, impedindo que as partículas do metal sinterize na temperatura de serviço da célula, além de diminuir o coeficiente de expansão térmica, deixando o material estruturalmente mais compatível com os outros componentes quando submetidos a diferentes temperaturas (AMADO et al., 2007; FLORIO et al., 2004).

3.2.3. Eletrólitos

O eletrólito é um componente da célula a combustível por onde ocorre a condução iônica sem que haja condução eletrônica em uma faixa de temperatura e de pressão parcial dos elementos que o compõem. Localizado entre o cátodo e o ânodo, o eletrólito permite um fluxo de carga iônica de um eletrodo para o outro, de modo que o equilíbrio global de carga elétrica se mantenha no dispositivo. Além disso, o eletrólito determina a temperatura de operação da célula (STAMBOULI e TRAVERSA, 2002). Nas SOFCs, são empregados no estado sólido, já que os reagentes químicos nos dois eletrodos são gasosos, neste caso (FLORIO et al., 2004).

Existem três funções fundamentais que o eletrólito necessita desempenhar de modo a garantir o funcionamento da SOFC: separação dos reagentes, evitando que ocorra alguma interação entre as reações que ocorrem no cátodo e no ânodo; bloqueio de toda a corrente eletrônica de modo a impedir que não flua internamente, mas em um circuito externo; condução de portadores de carga iônicos, para balancear a corrente eletrônica do circuito externo ao fornecer uma corrente iônica interna em sua estrutura (AMADO et al., 2007). Segundo FLORIO et al. (2004), "a condutividade elétrica de eletrólitos sólidos para uso em células a combustível deve ser exclusivamente iônica o portador de carga, sendo um íon associado com o oxidante (O_2) ou com o combustível (H_2 , hidrocarbonetos, etc.)".

Devido às exigências, é necessário que a seleção de materiais para eletrólito leve em consideração as condições de serviço do componente bem como as propriedades intrínsecas do material necessárias para desempenhar suas funções. Nesse contexto, é necessário que o material possua alta condutividade iônica e baixo número de transferência eletrônica; deve apresentar estabilidade de fase a temperatura ambiente e também a temperaturas próximas a $1100^\circ C$; compatibilidade estrutural, de modo que os valores de expansão térmica sejam similares aos valores dos demais componentes da célula; compatibilidade química, evitando a interação do material com os eletrodos adjacentes e, por fim, deve ser impermeável a gases (FLORIO et al., 2004).

O fator que promove a alta mobilidade iônica do íon oxigênio é a concentração de vacâncias de oxigênio. Partindo desse princípio, a zircônia (Zr_2O_3) é um material que possui condutividade iônica desprezível. Porém, quando se adicionam óxidos divalentes ou

trivalentes, como a ítria (Y_2O_3) ou o MgO , em sua estrutura, ocorre a estabilização da estrutura cúbica da Zr_2O_3 , aumentando a concentração de vacâncias de oxigênio. A zircônia estabilizada com ítria (YSZ) é o material geralmente mais usado como eletrólito, pois possui boa estabilidade física e química em atmosferas redutoras e oxidantes, além de ter boa condutividade iônica (FLORIO et al., 2004; ZHU, 2006).

3.2.4. Interconectores

Os interconectores são componentes da célula que necessitam atender as exigências mais rigorosas devido às condições severas de operação do dispositivo. A função básica de um interconector é unir as várias células a combustível unitárias quando as unidades são empilhadas em série, fornecendo contato elétrico entre elas de forma a aumentar a potência da energia elétrica gerada. Por isso, a escolha do material deve possuir uma variedade de características, de modo que a SOFC não tenha seu desempenho prejudicado (FLORIO et al., 2004).

Portanto, o interconector deve apresentar alta condutividade elétrica; estabilidade química e dimensional, na temperatura de operação do dispositivo, tanto em atmosferas redutoras quanto oxidantes, visto que ele estará entre o ânodo de uma célula unitária e o cátodo da célula unitária subsequente; baixa ou nenhuma permeabilidade a hidrogênio e oxigênio, evitando que o dispositivo perca eficiência pela reação direta entre o combustível e o oxidante durante a operação da célula; coeficiente de expansão térmica com valores próximos aos dos eletrodos e eletrólito, de maneira que todos os componentes da estrutura sejam compatíveis uns com os outros na faixa de temperatura que a célula trabalha; compatibilidade com os outros componentes da célula, isto é, o interconector não pode reagir ou ter qualquer tipo de interdifusão com os materiais adjacentes (ânodo e cátodo) nas condições de serviço para que o dispositivo tenha um desempenho desejável (NGUYEN, 1993; AMADO et al., 2007; FLORIO et al., 2004).

Outros requisitos também importantes estão relacionados à microestrutura e à condutividade térmica. À medida que a SOFC trabalha, forma-se um gradiente de potencial químico e a microestrutura do interconector tem que permanecer inalterada com isso, de forma que isso não cause uma variação de condutividade elétrica durante a operação do dispositivo (SINGHAL, 2000; FLORIO et al., 2004). Já a condutividade térmica, trata-se de uma propriedade desejável para que facilite a reação endotérmica de reforma do combustível no ânodo pela condução de calor gerado no cátodo, em células de estrutura planar (FLORIO et al., 2004).

Normalmente, para desempenhar as funções de um interconector, é usado a cromita de lantânio (LaCrO_3), visto que esse material é capaz de suportar as condições de serviço do sistema sem que haja perdas significativas de propriedades que possam eventualmente comprometer o funcionamento da célula. Além disso, seu coeficiente de expansão térmica é muito similar ao da zircônia, material comumente utilizado como eletrólito da SOFC. O LaCrO_3 é um material cerâmico semicondutor tipo *p* e, quando dopado com íons de metais alcalinos terrosos (Mg, Ca) ou de metais de transição (Sr, Fe, Co, Fe, Cu, Ni e V), algumas de suas propriedades são refinadas (AMADO, 2007; FLORIO et al., 2004). Embora os valores

de condutividade elétrica do LaCrO_3 dopado sejam menores em atmosferas redutoras, o que resulta num gradiente de condutividade elétrica no interconector durante a operação da célula, a condutividade elétrica permanece alta suficiente para temperaturas acima de 800°C (MINH E TAKAHASHI, 1995; FLORIO et al., 2004). Entretanto, se a operação da SOFC for abaixo de 800°C , a utilização da cromita torna-se inviável, já que há uma diminuição significativa da condutividade elétrica (FLORIO et al., 2004).

O alto custo de fabricação do LaCrO_3 como interconector é uma limitação considerável, pois resulta no encarecimento da célula a combustível, dificultando sua aplicação prática. Segundo AMADO et al. (2007), já existe o emprego de materiais metálicos como níquel, ligas de cromo ou de ferro e até mesmo *cermet* como o $\text{CrFe/Y}_2\text{O}_3$ para serem utilizados como interconector e vêm mostrando um desempenho muito satisfatório em células a combustível de temperatura intermediária, isto é, abaixo de 700°C . Aços inoxidáveis, como o AISI 430, surgem como uma ótima alternativa devido ao baixo custo e simplicidade de fabricação, possui boas propriedades mecânicas, alta condutividade elétrica e térmica, além de possuir boa compatibilidade em termos de expansão térmica com os materiais dos demais componentes usualmente utilizados nas SOFCs (DE ANGELIS KORB et al., 2013). Contudo, podem ocorrer problemas de oxidação e degradação do metal se for trabalhado a temperaturas muito elevadas (FLORIO et al., 2004).

3.3. ESTRUTURA PEROVSKITA

Perovskita é o nome dado ao tipo de estrutura cristalina de óxidos cerâmicos cuja fórmula geral é dada por ABO_3 , onde A e B são cátions com uma diferença significativa entre os seus raios atômicos. O cátion A, de raio atômico maior, é tipicamente um metal alcalino, alcalino terroso ou terras-raras. Já o cátion B, que tem um raio atômico menor, trata-se tipicamente de um metal de transição. A estrutura formada por esses elementos, ilustrada na Figura 4, pode ser descrita como uma rede tridimensional de octaedros BO_6 que compartilham os vértices com os cátions A, os quais estão localizados nos centros dos espaços cubo-octaédricos na rede. Os cátions A possuem número de coordenação 12, enquanto que os cátions B possuem número de coordenação 6, o que resulta que os íons oxigênio na estrutura sejam coordenados de forma diferente com cada tipo de cátion. Devido a isso, esses íons oxigênio se tornam instáveis devido à diferença de tamanho dos interstícios octaédricos formados pelos oxigênios expandidos pelos cátions A (interstício maior) e pelos cátions B (interstício menor) e, desse modo, podem ser deslocados da posição central da estrutura, o que culmina numa alteração da simetria do cristal. Consequentemente gera-se um dipolo elétrico permanente por toda a rede (MORALES et al., 2008; STAMBOULI e TRAVERSA, 2002; TARRAGÓ, 2016).

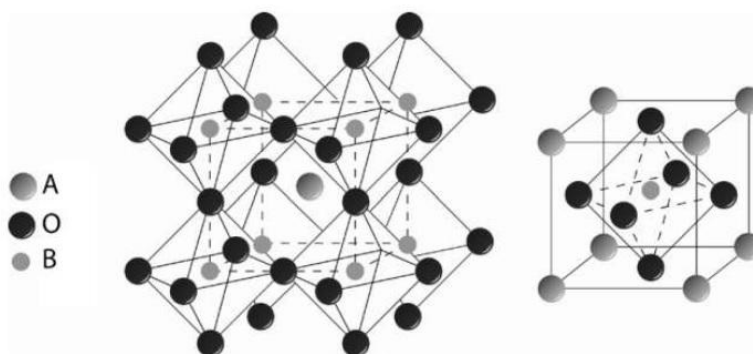


Figura 4. Rede de estrutura *perovskita* ABO_3 ilustrando a posição dos cátions (CHRUNEOS et al., 2010).

A versatilidade de propriedades que materiais com estrutura *perovskita* oferecem possibilita que eles possam ser empregados em vários seguimentos da tecnologia de SOFC, podendo ser aplicados tanto para confecção de eletrodos quanto para eletrólitos, uma vez que esses materiais apresentam atividade catalítica e boa condutividade elétrica. Esta diversidade de propriedades é alcançada pelos diferentes parâmetros dos quais a síntese da *perovskita* depende, como: a composição química determinada, as transições de fases que ocorrem devido à temperatura e a possibilidade de dopagem tanto nos sítios A quanto nos sítios B (TARRAGÓ, 2016; CONCEIÇÃO et al., 2008).

A dopagem, por sua vez, é feita com o intuito de aperfeiçoar as propriedades já apresentadas pela *perovskita*, como a condução eletrônica e iônica. Além disso, pode ser usada para aumentar a compatibilidade com outros componentes de uma SOFC em termos de expansão térmica. Em geral, com o objetivo de obter um eletrodo catódico, utilizam-se *perovskitas* como: manganita de lantânio dopada com estrôncio (*Lanthanum Strontium Manganite* - LSM), ferrita de lantânio dopada com estrôncio ($(LaSr)FeO_3$) e a cobalita de lantânio dopada com estrôncio ($(LaSr)CoO_3$). Usualmente, utiliza-se a manganita de lantânio como material para cátodo e sua condutividade elétrica é aumentada quando ela é dopada por estrôncio. Isso ocorre quando há uma substituição parcial do cátion La^{3+} , que é trivalente, pelo cátion Sr^{2+} , bivalente, culminando na formação de buracos eletrônicos nos sítios de Mn^{3+} (sítios B) e, conseqüentemente, ocorre a formação de vacâncias de oxigênio, visando a saída de ânions para manter eletroneutralidade da estrutura, com o aumento da formação de íons Mn^{4+} (STAMBOULI e TRAVERSA, 2002; CONCEIÇÃO et al., 2008; TARRAGÓ, 2016).

Existem três fatores que influenciam diretamente as propriedades elétricas das manganitas de lantânio: a composição química, considerando a substituição parcial do estrôncio dada pela fórmula $La_{1-x}Sr_xMnO_3$; a estequiometria do oxigênio, diretamente relacionada à temperatura e pressão parcial; a estrutura cristalina. E estrutura da manganita de lantânio ($LaMnO_3$), na temperatura ambiente, é ortorrômbica enquanto que a estrutura da LSM, na mesma temperatura, é romboédrica. Porém, dependendo da temperatura e da concentração de Sr, pode ocorrer uma transição de fases, passando de romboédrica para tetragonal ou até mesmo cúbica. Quanto maior a concentração de Sr, menor será a temperatura de transição (CONCEIÇÃO et al., 2008).

3.4. SÍNTESE DE MATERIAIS PARA SOFC

A síntese de óxidos cerâmicos para utilização como cátodo é uma etapa importante na fabricação de SOFCs, pois isso será um fator determinante nas propriedades finais do material. Logo, é fundamental ter conhecimento das propriedades do sólido sobre a atividade do cátodo, com o objetivo de obter sua máxima eficiência. Na literatura, encontram-se muitas rotas de preparação desses óxidos cerâmicos de estrutura *perovskita*, obtendo-se dados reprodutíveis, o que é necessário para fins de comparação de propriedades de diferentes sistemas (FIERRO E TEJUCA, 1993; CONCEIÇÃO et al., 2008). A escolha do método de síntese utilizado vai influenciar nas características finais do componente, como a formação e estabilização das fases desejadas, tamanho do grão, quantidade de sítios ativos, área superficial específica, homogeneidade, etc. Além disso, outro fator que pode influenciar no desempenho do componente é a manipulação adequada do método escolhido, podendo ocasionar perdas e quedas que ocorrem durante a operação da SOFC. Em geral, buscam-se rotas que proporcionem alta área superficial e homogeneidade ao material, além de promover a dopagem efetiva dos compostos, evitando que haja segregação de outras fases (TARRAGÓ, 2016; BELL, 2000).

Inicialmente para a síntese de LSM, uma rota que foi muito utilizada, devido à simplicidade do processo, é o método da mistura de pós cerâmicos. Esse método consiste numa mistura mecânica, com estequiometria controlada, de óxidos, hidróxidos ou carbonatos de acordo com a composição que se deseja obter. Essa mistura deve ser calcinada a altas temperaturas, pois o processo depende da difusão atômica dos elementos constituintes, a fim de se obter uma solubilização das matérias-primas umas nas outras e, conseqüentemente, uma solução sólida. As altas temperaturas tornam-se uma limitação desse processo, dificultando o processo de montagem da célula assim como o controle da porosidade do material, que é necessária no caso da fabricação de eletrodos para SOFC (TARRAGÓ, 2016; MORALES et al., 2008).

Para facilitar a síntese de óxidos cerâmicos, foram desenvolvidos métodos mais avançados baseados em rotas de via úmida, possibilitando trabalhar com processos de menores temperaturas. Dentre esses métodos, o sol-gel e a combustão de solução são os de maior emprego na síntese desses materiais, embora existam outros métodos como a co-precipitação e a liofilização que são também amplamente utilizados para os mesmos fins (FLORIO et al., 2004; TARRAGÓ, 2016; MAHATO et al., 2015).

A síntese pelo método sol-gel consiste na preparação de uma dispersão coloidal de partículas finas, que é precursora para uma rede integrada (gel) de partículas discretas ou de polímeros de rede. Para isso, os reagentes são dissolvidos em água e, a partir dessa solução feita sob condições controladas, obtém-se um gel. Posteriormente, o solvente do sistema é eliminado e o gel, que está desidratado, passar por uma etapa de calcinação, onde a temperatura do processo depende da composição final do material. Segundo TARRAGÓ (2016), as temperaturas de calcinação para a obtenção de componentes para SOFC podem variar de 400 a 800°C, podendo em alguns casos chegar a 1000°C. Isso resulta na obtenção de

um pó cristalino com pouca agregação entre partículas e cristalinos em ordem de grandeza nanométrica.

No método citrato, realizado por PECHINI (1967), o cátodo é fabricado por meio da formação de uma resina polimérica, onde se encontram os cátions metálicos de interesse distribuídos de forma homogênea. A formação dessa resina ocorre pela mistura dos componentes precursores, que são o ácido carboxílico (ácido cítrico) e um poliálcool (etilenoglicol) cuja função é a quelação, esterificação e polimerização da solução. Os outros compostos precursores tratam-se de nitratos ou carbonatos responsáveis por fornecerem os íons metálicos da composição que *perovskita* que se deseja obter. O material orgânico é removido do sistema por decomposição feita por pirólise e a cristalização ocorre por nucleação e por crescimento. Esta técnica é de fácil implementação e possui baixo risco à contaminação. Contudo, o difícil controle estequiométrico, agregado a uma solução muito estável, é um fator limitante à utilização desse método. Outro obstáculo é o elevado custo dos reagentes (CONCEIÇÃO et al., 2008).

A liofilização é um processo de secagem a frio (também conhecida por *freeze dry*) aplicado em muitos setores da indústria. Mas no caso da síntese de óxidos cerâmicos, trata-se na solidificação de uma solução salina contendo cátions metálicos com estequiometria escolhida. Para isso, provoca-se uma sublimação do solvente por meio da aplicação de vácuo no sistema. Como resultado, o material obtido tem estrutura amorfa, logo é necessário fazer uma calcinação (com temperatura abaixo de 700°C) com o intuito de obter-se uma estrutura cristalina (MORALES et al., 2008; TARRAGÓ, 2016).

3.4.1. Síntese por Combustão

A síntese de óxidos cerâmicos pelo método de combustão consiste na preparação de uma solução precursora, contendo os nitratos e carbonatos de interesse e um composto orgânico (combustível) adequado para tal, que passa por uma reação exotérmica por meio de aquecimento, resultando na oxidação dos sais presentes nessa solução. Comumente, utilizam-se nitratos (correspondentes aos íons metálicos desejados na forma oxidada) como sais precursores e a sua escolha justifica-se pelo fato de poderem fundir a temperaturas relativamente baixas, o que permite uma mistura homogênea a nível molecular antes que ocorra a decomposição do combustível na solução (TARRAGÓ et al., 2015). Os compostos orgânicos, utilizados como combustíveis nesse método, geralmente são: ureia, sacarose, glicina, ácido cítrico, carbohidrazida e alanina, atuando como agente redutor ao fornecer carbono e hidrogênio para a reação exotérmica, resultando na formação de CO₂ e H₂O e na liberação de energia em forma de calor (CONCEIÇÃO et al., 2008). Na síntese do material, a escolha do combustível é um fator importante e depende dos íons metálicos em solução, pois o raio iônico influencia na formação dos complexos e o combustível atua como um agente complexante, de modo a evitar a precipitação dos íons metálicos e garantir uma boa homogeneidade, isto é, sem que ocorra uma precipitação seletiva. Ademais, é importante que o combustível não libere gases tóxicos durante a síntese (TARRAGÓ, 2016; CONCEIÇÃO et al., 2008).

O método de combustão de solução é auto-sustentável a altas temperaturas, ou seja, o sistema em aquecimento chega ao ponto de ignição a partir de uma determinada temperatura e o calor liberado da reação é utilizado na mesma para conduzi-la e produzir o material cerâmico sem que haja a necessidade de fontes externas de energia térmica. Durante a reação, existem dois parâmetros que influenciam diretamente as propriedades finais do material sintetizado: a temperatura de chama e a liberação de gases (TARRAGÓ, 2016).

A temperatura de chama é responsável por fornecer energia com a finalidade de promover a cristalização e formação de fase, logo ela tem influência em algumas características finais do produto como a área superficial, o tamanho do cristalito e o grau de aglomeração de partículas. De acordo com a literatura, quanto maior a temperatura de chama, maior a tendência à formação de fase com alto grau de cristalinidade sem fases secundárias (CONCEIÇÃO et al., 2008; ZHANG e STANGLE, 2004). Se a temperatura de chama não é suficiente para atingir a temperatura de cristalização, o material terá fases amorfas (KAUS et al., 2006). No entanto, se a temperatura de chama for excessiva, a morfologia do pó é prejudicada pela redução da área superficial, resultando num crescimento das partículas e um aumento do estado de aglomeração. Consequentemente, o tamanho de partícula será grande (BANSAL e ZHONG, 2006).

A influência da evolução dos gases durante a síntese por combustão é na temperatura de chama, por meio da dissipação do calor. Portanto, quanto maior a evolução de gases no processo, maior a dissipação de calor de combustão e menor a temperatura do sistema, dificultando a sinterização de algumas partículas primárias. Outros fatores que têm influência nas características morfológicas do material são a viscosidade e a estrutura de complexação da solução, impactando na retenção de gases na estrutura (TARRAGÓ et al., 2015).

Conforme TARRAGÓ et al. (2015), o método de síntese por combustão para materiais cerâmicos pode ser dividido em quatro etapas fundamentais:

- Dissolução completa dos sais e do combustível na proporção estequiométrica de interesse;
- Formação de um gel estruturado por uma rede de íons complexos, após a eliminação do solvente por aquecimento;
- Expansão do gel pelo aumento da viscosidade e retenção de gases com a elevação da temperatura;
- Solução em ponto de auto-ignição, ocorrendo reação de combustão por todo o sistema.

Contudo, visto que o material tem microestrutura amorfa quando a temperatura de chama não é alta suficiente para promover a cristalização, é necessário que o material passe por uma etapa de calcinação, com o objetivo de cristalizar o pó, além de conseguir-se a eliminação de resquícios de materiais orgânicos e de fases secundárias. Embora a calcinação seja aplicada para melhorar as propriedades do material e, assim, melhorar o desempenho do componente, é fundamental ter o controle das temperaturas de calcinação. Se elas forem excessivamente altas, culmina no crescimento de grão e, consequentemente, diminuição da

área superficial, o que prejudica as funções que o componente desempenha (TARRAGÓ, 2016; BANSAL e ZHONG, 2006).

3.5. FABRICAÇÃO DE COMPONENTES DA SOFC

Para a fabricação de cátodos de uma SOFC, existem muitas técnicas utilizadas para depositar o filme fino de óxido sobre o substrato (que pode ser um substrato metálico no caso de um interconector ou um substrato cerâmico no caso de um eletrólito nas SOFCs). É importante que seja encontrada uma técnica adequada, pela qual se consiga obter um dispositivo com propriedades que permita um bom desempenho. Além disso, o método de fabricação deve possibilitar um grande controle sobre os seus parâmetros, de forma que ele seja reprodutível e, dessa maneira, viabilizando a comercialização do produto. As técnicas mais comuns de deposição do filme fino podem ser divididas em dois grandes grupos: métodos físicos e métodos químicos (TARRAGÓ, 2016; SCHUEGRAF, 2002).

Os métodos físicos são as técnicas que têm como característica a deposição em fase vapor do filme fino e, dentre os processos mais comuns, estão as técnicas de deposição por plasma (*sputtering*) e o PLD (*Pulsed Laser Deposition*). Por meio desses métodos, é possível obter-se um material que apresenta uma superfície bastante homogênea e também é possível controlar a espessura do filme formado com boa precisão. Entretanto, o alto custo agregado à exigência de uma mão-de-obra qualificada pode ser um obstáculo frente à utilização dessas rotas em larga escala (SCHUEGRAF, 2002).

Já os métodos químicos consistem em técnicas de recobrimento, tais como: impressão em tela (*screen painting*); colagem de fita (*tape casting*); colagem de barbotina (*slip casting*), recobrimento por imersão (*dip coating*) e nebulização a úmido (*wet spray*) (FLORIO et al., 2004). Esses métodos têm baixo custo, são relativamente rápidos e consegue-se ter um controle estequiométrico de forma simples, além de obter-se um material bem recoberto. Por essas vantagens, elas são amplamente empregadas para a deposição de filmes finos. Apesar disso, essas técnicas apresentam algumas limitações, como a dificuldade de controlar uniformidade da superfície e da microestrutura do material, além de ter um grande desafio no que diz respeito à aderência na interface eletrodo/eletrólito, sendo necessário que esses métodos passem por um aperfeiçoamento e adequação dos parâmetros utilizados para realizar uma deposição (SCHUEGRAF, 2002).

Dentre os métodos químicos, destaca-se o *spin coating*, o qual é uma técnica muito versátil, simples e sem apresentar custos elevados. Trata-se de um processo que envolve a suspensão de um substrato fixado em um suporte que rotaciona com altas velocidades bem como a aplicação de barbotina, através de seu gotejamento, que recobre a superfície do substrato devido à aceleração centrífuga. Além da velocidade de rotação do suporte, a viscosidade, a distribuição de granulometria da barbotina e a fração de sólidos na suspensão são parâmetros que afetam as características do material. Geralmente consegue-se obter filmes porosos e homogêneos. Além disso, a deposição do filme pelo processo de *spin coating* pode ser feito em apenas uma etapa, apresentando um bom controle microestrutural (TARRAGÓ, 2016; MORALES et al., 2008).

3.5.1. Métodos de Deposição de Solução Precursora

Trata-se de técnicas que utilizam uma determinada solução precursora que é depositada sobre um substrato a temperatura ambiente ou em elevadas temperaturas para formar o filme, sendo classificada também como um método químico. A solução depositada, que pode ser aquosa ou alcoólica, contém sais dos íons metálicos que correspondem aos elementos formadores do filme fino. Geralmente, após a deposição, o sistema ainda passa por um tratamento térmico, com o intuito de obter um filme com a estrutura e propriedades finais de interesse (TARRAGÓ, 2016; DE ANGELIS KORB et al., 2013). Existem muitos métodos pelos quais se realizam deposições de solução precursora, inclusive a adaptação de algumas técnicas de deposição de suspensão cerâmica para depositar essas soluções. A rota por sol-gel, que ocorre pela formação de um gel por meio da formação de uma rede complexa de íons metálicos após a evaporação do solvente, é a de maior emprego. Outra técnica muito utilizada é o *dip coating*, no qual o substrato é imerso na barbotina e a adesão ocorre devido à sua alta viscosidade. Contudo, as técnicas de *spray* vêm ganhando muito destaque pelo fato de serem simples, relativamente de baixo custo (especialmente em relação a equipamentos) e muito versáteis, devido à possibilidade de variar tanto parâmetros de deposição quanto da solução precursora utilizada (TARRAGÓ, 2016; DE ANGELIS KORB et al., 2013; MORALES et al., 2008).

Dentre as técnicas de *spray*, existe uma conhecida por *spray* ultrassônico, que consiste na aplicação da solução precursora em forma de névoa, sendo conduzida até o substrato, previamente aquecido, por meio de um fluxo de ar. A transformação da solução precursora para névoa é feita por meio de aplicação de uma vibração de amplitude de baixa frequência. Quando a névoa atinge o substrato, o solvente evapora, devido a sua alta volatilidade, e ocorre a decomposição dos sais em óxidos, promovendo a formação do filme. No entanto, o aparato que transforma a solução precursora em névoa é relativamente complexo, tornando essa técnica menos utilizada em relação a outras técnicas de *spray* (TARRAGÓ, 2016; GHARBAGE et al., 1991).

Uma alternativa é a técnica denominada *spray* pirólise, que envolve equipamentos menos complexos em comparação com o *spray* ultrassônico e operacionalidade relativamente simples, ilustrados na Figura 5. A *spray* pirólise consiste na deposição da solução precursora através de um aerógrafo, com ar comprimido, num substrato aquecido. Desse modo, o solvente da solução pode ou não evaporar mesmo antes de atingir o substrato, o que influencia aspectos de porosidade do filme. Quanto maior a evaporação do solvente em contato com o substrato, maior será a porosidade do filme. A formação do filme ocorre por uma reação de decomposição endotérmica dos sais presentes na solução, resultando em oxidação dos cátions dissociados na presença do ar (TARRAGÓ, 2016; DE ANGELIS KORB et al., 2013).

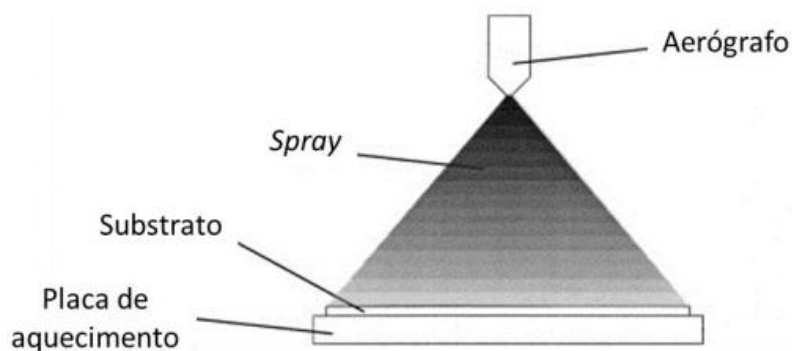


Figura 5. Mecanismo de deposição por *spray* pirólise (TARRAGÓ, 2016).

A possibilidade de variação de diversos parâmetros torna essa técnica muito versátil, já que as características morfológicas do filme formado dependem diretamente desses fatores. A temperatura do substrato, no momento da deposição, é um parâmetro muito importante nesse processo, pois ela influencia diretamente na decomposição pirolítica da solução precursora, além de influenciar indiretamente na porosidade do filme. Quanto menor a temperatura do substrato, menor será a evaporação do solvente e, assim, maior a deposição do mesmo no substrato, o que resulta numa maior porosidade do filme. Geralmente, obtém-se um filme amorfo ou de baixa cristalinidade com a *spray* pirólise, necessitando posteriormente de um tratamento térmico com a finalidade de cristalizar o material. Segundo TARRAGÓ (2016), outros fatores como "a diluição da solução, tipo de solvente e distância do aerógrafo, as modificações de temperatura, pressão de ar e vazão o ajuste global de técnica pode ser modificado de acordo a microestrutura final desejada" (TARRAGÓ, 2016). Além disso, todos esses parâmetros têm influência um sobre os outros, levando a uma grande versatilidade (BECKEL et al., 2007). Recentemente, o método de Combustão de Solução Aspergida (CSA) foi proposta por TARRAGÓ (2016) como método alternativo para deposição de filmes. Os detalhes serão descritos no próximo item.

3.5.2. Combustão de Solução Aspergida

O método de Combustão de Solução Aspergida (CSA) (TARRAGÓ, 2016) é uma técnica para fabricação de componentes para SOFC que consiste basicamente na união dos métodos combustão de solução e *spray* pirólise, resultando numa grande versatilidade pela possibilidade de variar tanto parâmetros do aparato de deposição quanto parâmetros da solução precursora, conforme a Tabela 1.

Tabela 1. Grupos de parâmetros que podem ser variados pelo método CSA (TARRAGÓ, 2016).

Grupo	Parâmetro
<i>Solução precursora</i>	Composição do material depositado
	Tipo de combustível
	Quantidade de combustível
	Diluição da solução
<i>Aparato de deposição</i>	Vazão de solução
	Volume de solução
	Distância do bico do aerógrafo
	Temperatura do substrato
	Pressão de ar

A ideia desse método é aspergir a solução precursora no substrato aquecido, baseando-se no método de *spray* pirólise, e com a evaporação do solvente das gotículas durante a trajetória, ocorre a complexação da solução. Logo, assim que cada gotícula da solução precursora complexada atinge o substrato, pode haver uma reação de combustão local. A aderência do filme no substrato ocorre pela liberação de energia na reação exotérmica e a evolução de gases influencia tanto na porosidade e tamanho de grão do material quanto na liberação do excesso de calor. Com diversas possibilidades de variação de parâmetros, a técnica se mostra muito promissora para fabricação de componentes para SOFC, possibilitando a deposição do filme tanto em substratos cerâmicos quanto substratos metálicos, que é um material comumente usado como interconectores em células a combustível (TARRAGÓ, 2016).

Esta técnica foi utilizada por TARRAGÓ (2016) para depositar *perovskitas* porosas sobre substratos cerâmicos densos, substratos de YSZ. Vários parâmetros da solução precursora foram avaliados bem como de aparato de deposição até ser possível obter filmes homogêneos e porosos, tal como desejado para aplicação como cátodos em SOFCs.

4. MATERIAIS E METODOLOGIA

A fim de se testar o método CSA para realizar deposições de filmes de *perovskita* em substrato metálico, seguiu-se uma metodologia, representada no fluxograma da Figura 6, que permitisse a exploração de alguns parâmetros da técnica com o objetivo de obter um filme poroso com alta área superficial para atuar como cátodo de uma SOFC.

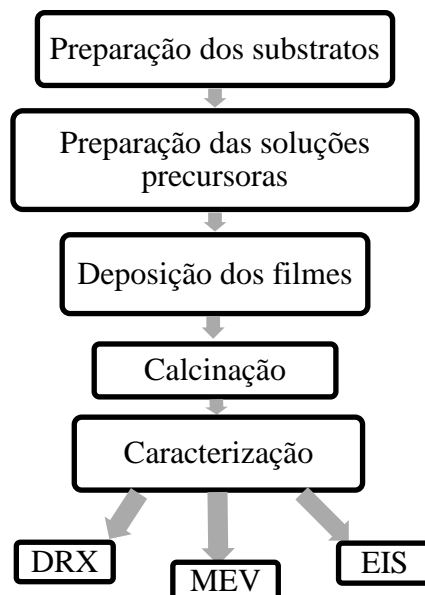


Figura 6. Fluxograma das etapas experimentais do método utilizado.

Para isso, foram preparados substratos metálicos e soluções precursoras com diferentes diluições, baseando-se pelo método de combustão de solução. Posteriormente, as soluções foram aspergidas no substrato aquecido, seguindo um procedimento similar à técnica de *spray* pirólise. Depois que as deposições foram feitas, as amostras foram submetidas à análise de Difração de Raios-x (DRX), para verificar se a fase desejada formou-se, e foram feitas micrografias por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para verificar a morfologia do filme depositado. Após isso, realizou-se tratamento térmico com a finalidade de se obter estabilidade química estrutural. A caracterização dos filmes foi feita em relação à microestrutura e formação de fases, além de comportamento eletroquímico por medidas de impedância.

4.1. PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

Os substratos metálicos utilizados eram de composição de um aço inoxidável ferrítico AISI 430, o qual se trata de um material que tem grande potencial como interconector metálico em SOFC. As placas metálicas foram cortadas com o objetivo de se obter substratos com área superficial de aproximadamente 1 cm², conforme visto na Figura 7, e posteriormente passaram por um processo de lixamento. Com isso, aumenta-se a rugosidade da superfície, o que favorece uma ancoragem mecânica do filme cerâmico depositado (DE ANGELIS KORB

et al., 2013). As lixas utilizadas nesse processo foram lixas d'água, utilizando-se a sequência de 220/400/600.

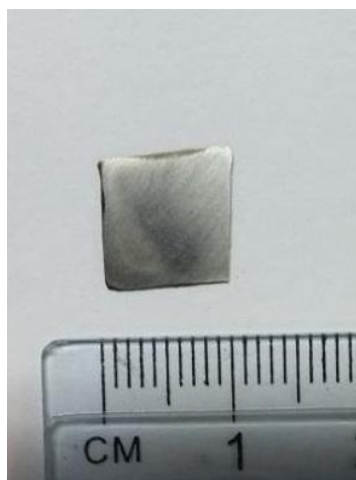


Figura 7. Substrato metálico antes da deposição.

4.2. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS

Os materiais selecionados, bem como os cálculos realizados, para a preparação das soluções precursoras, listados na Tabela 2, foram baseados no trabalho de TARRAGÓ (2016), que propôs o método CSA e estudou deposições de filmes de *perovskita* em substrato cerâmico. Neste estudo, foram feitas deposições de filmes de LSM, logo foram selecionados nitratos que continham os íons metálicos necessários para formar o óxido desejado. A escolha pelo LSM foi feita com base nas informações de compatibilidade estrutural (em termos de expansão térmica) encontradas na literatura (FLORIO et al., 2004).

Tabela 2. Materiais utilizados na preparação da solução precursora.

Produto	Pureza (%)	Massa Molar (g/mol)	Fórmula química	Fornecedor
Nitrato de estrôncio	99,0	211,63	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Vetec
Nitrato de Lantânio	99,0	433,01	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Vetec
Nitrato de Manganês II	99,0	179,01	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Vetec
Sacarose	99,3	342,30	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	Vetec
Ureia	99,8	60,06	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	Sigma-Aldrich

Os cálculos utilizados para preparar as soluções precursoras tomam como base as valências totais de oxidação e de redução dos elementos envolvidos nas reações, possibilitando a determinação do coeficiente do balanço estequiométrico. Partindo dessa ideia, considera-se que os átomos de hidrogênio e carbono são elementos redutores com número de valência +1 e +4, os átomos de oxigênio são elementos oxidantes com valência -2 e os átomos de nitrogênio são neutros (não atuam como agentes oxidantes ou redutores).

Logo, os íons dos metais presentes tornam-se espécies redutoras nas reações. Numa mistura estequiométrica, o balanço termodinâmico é determinado quando o valor da soma das valências de todas as espécies presentes na reação resultar em zero, seguindo a Eq. 4, onde ϕ_e é composição estequiométrica elemental (JAIN et al., 1981; TARRAGÓ, 2016).

$$\phi_e = \frac{\Sigma(\text{coef. do elemento oxidante}) \times (\text{valência})}{\Sigma(\text{coef. do elemento redutor}) \times (\text{valência})} = 1 \text{ (Eq. 4)}$$

Dessa forma, levando em conta o mecanismo do método de síntese por combustão, as espécies que compõem os sais utilizados nessa mistura atuam como agentes oxidantes devido ao valor negativo do seu número de valência total (com a presença do oxigênio em suas estruturas). Já os compostos orgânicos (combustíveis) atuam como agentes redutores na reação devido à presença de carbono e hidrogênio em suas estruturas, conferindo a essas espécies um número de valência positivo.

A quantidade de massa necessária de cada sal para realizar uma reação estequiométrica é obtida a partir das massas molares dos reagentes. Inicialmente, determina-se a quantidade total em termos de massa do material que se deseja obter. A partir disso, tomando posse dos valores de massa molar da composição desejada, determina-se a quantidade molar dos átomos metálicos com o objetivo de obter a composição final de interesse no filme de óxido. Usando a Eq. 4, utilizam-se os valores obtidos e as valências dos combustíveis na fórmula, deixando a quantidade molar dos combustíveis como variável livre. Como resultado, obtém-se a quantidade estequiométrica molar de combustível. Logo, as soluções precursoras podem ser preparadas com escassez ou excesso de combustível, tendo como princípio a quantidade estequiométrica definida.

Neste trabalho, foram preparadas sete soluções precursoras com três valores de diluição, conforme a Tabela 3. Para isso, realizou-se a pesagem dos nitratos e dos combustíveis que, em seguida, foram misturados num béquer. Utilizou-se água destilada como solvente e, sob agitação, os sais e combustíveis foram completamente dissolvidos. Após a dissolução as soluções precursoras estavam prontas para serem aspergidas pelo aparato de deposição de filmes.

Tabela 3. Soluções precursoras preparadas tendo em vista a variação de dois parâmetros do método CSA.

Solução Precursora	Amostra	Diluição em H₂O (mL)	Temperatura de Deposição (°C)
Solução 1	A1	3,0	650
Solução 2	A2	4,5	650
Solução 3	A3	6,0	650
Solução 4	A4	3,0	550
Solução 5	A5 (Padrão)	4,5	550
Solução 6	A6	6,0	550
Solução Teste	AT	4,5	450

4.3. DEPOSIÇÃO DOS FILMES

As deposições do filme foram feitas por meio de um aparato construído por TARRAGÓ (2016) durante seu estudo sobre a viabilidade da utilização do método CSA para obtenção de cátodos para SOFCs. O aparato, mostrado de forma esquemática na Figura 8, tem uma configuração que permite o ajuste vertical da posição do aerógrafo, o que determina a distância que a ferramenta aspersora estará da placa de aquecimento sobre a qual o substrato se encontra. Por sua vez, a placa de aquecimento é feita de cobre e possui 40 mm de diâmetro, com um orifício no centro, sendo submetida a altas temperaturas na sua face inferior.

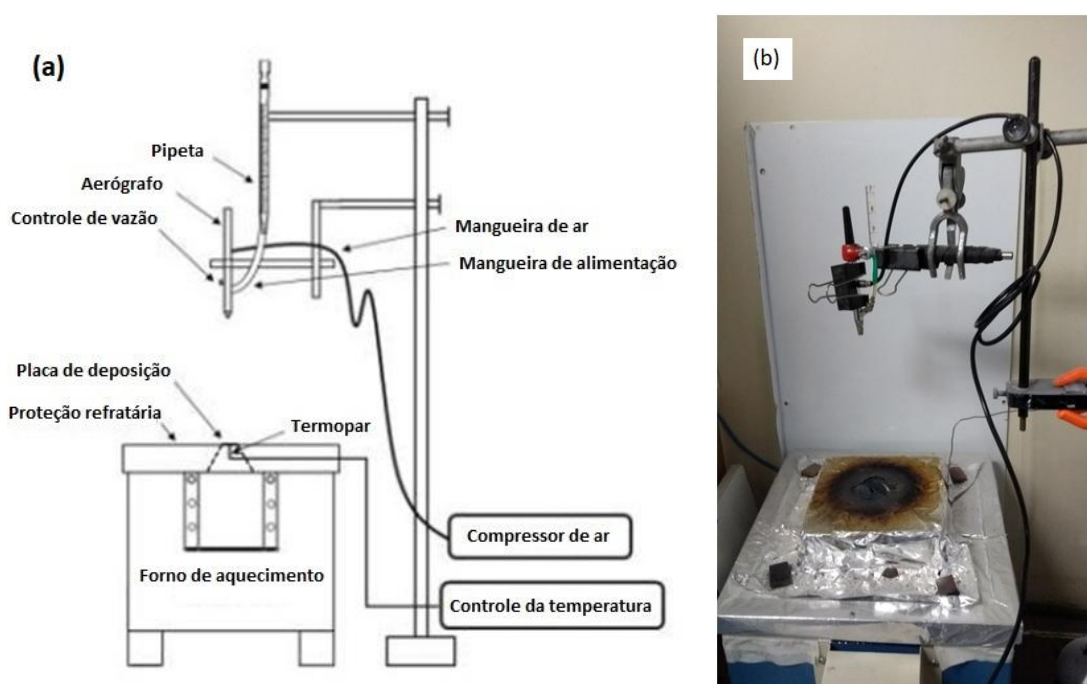


Figura 8. (a) Desenho esquemático do aparato e (b) foto do aparato utilizado para realizar as deposições (TARRAGÓ, 2016).

Utilizou-se um forno de abertura vertical para aquecer o sistema, coberto por uma placa refratária com perfuração cônica, responsável por sustentar a placa de cobre. Foi usado um termopar do tipo K e um controlador Novus N1100 para ter um controle da temperatura do sistema. O termopar atravessa a placa refratária e passa pelo orifício da placa de cobre, sendo posicionado de modo a ficar em contato com a face inferior do substrato. Já o aerógrafo utilizado foi um Arplex Alfa 1 de dupla ação, ou seja, pode-se alterar a vazão de forma independente da pressão de ar utilizada. O aerógrafo é posicionado sobre a placa de aquecimento (o mais centralizado possível em relação a ela) e tem conexão com duas mangueiras: uma de alimentação e outra de ar. A mangueira de alimentação está conectada a uma pipeta pela qual se insere a solução precursora a ser aspergida. Já a mangueira de ar liga o aerógrafo a um compressor que fornece ar comprimido com pressão controlada. O compressor utilizado foi Wimpel COMP-1 de 1/6 hp.

Visto que o aerógrafo é de dupla-ação, ele possui um pino que é responsável tanto pela abertura e fechamento do fluxo de ar, fornecida pelo compressor, quanto pelo controle da vazão. Quando o pino é pressionado, abre-se a mangueira com ar comprimido, permitindo o

fluxo de ar que arrasta a solução. Já a vazão da solução é controlada pela distância do pino fixada por um parafuso que abre o bico do aerógrafo, ilustrado na Figura 9.



Figura 9. Aerógrafo utilizado nas deposições (TARRAGÓ, 2016).

São mostrados os principais componentes do aparato na imagem da Figura 8b. O substrato é posicionado sobre o termopar, no centro da placa de deposição para receber o filme. Na imagem, um grampo pressiona o pino para manter o fluxo de ar comprimido aberto e o parafuso está posicionado para manter uma vazão constante. Conforme as imagens, a construção do aparato leva em consideração todas as possíveis variáveis do método CSA, descritas anteriormente na Tabela 1, possibilitando ajustes de parâmetros de deposição, que se soma à variedade de parâmetros da solução precursora utilizada.

Assim, os parâmetros relacionados à solução precursora que podem ser variados tratam-se basicamente da composição química da solução e sua diluição total, de acordo com o tipo de material que se deseja obter, citado anteriormente no item 4.3. Além disso, pode-se variar a proporção estequiométrica e tipo de combustível utilizado na reação. No aparato, controlam-se os parâmetros que influenciam na maneira como a solução está sendo depositada no substrato. A vazão de solução é controlada diretamente no aerógrafo e o volume de solução depositada é medido na pipeta que está conectada à mangueira de alimentação. A distância entre o aerógrafo e a placa de aquecimento, sobre o qual o substrato fica, é outro parâmetro que pode ser ajustado. A temperatura do substrato é controlada na placa de deposição pelo termopar e a pressão de ar utilizada é ajustada na saída do compressor de ar. Neste estudo, o único parâmetro do aparato de deposição que foi variado foi a temperatura de deposição, utilizando três temperaturas: 650°C, 550°C e 450°C, conforme vistos na Tabela 3. As outras variáveis foram mantidas fixas para todas as amostras, listadas na Tabela 4, tomando como base alguns trabalhos encontrados na literatura no que diz respeito às técnicas de *spray* pirólise e síntese por combustão, que são processos semelhantes ao método CSA.

Tabela 4. Variáveis do aparato de deposição mantidas fixas para todas as amostras.

Parâmetros	Variáveis Fixas
Tipo e Quantidade de Combustível	200% de Ureia e 50% de Sacarose
Volume de Solução	1,0 mL
Vazão de Solução	1,0 mL/h
Pressão de Ar	1,0 bar
Distância do Aerógrafo	200 mm
Temperatura de Calcinação	700°C

Após a deposição dos filmes, as amostras foram submetidas à calcinação com o objetivo de eliminar substâncias indesejadas e voláteis e estabilizar estruturalmente o filme. Num forno do fabricante Sanchis, as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente, a uma taxa de 2°C/min, até a temperatura de 700°C, mantida assim por 1 hora. Após isso, foi feito resfriamento a uma taxa de 2°C/min. A temperatura de rampa do processo foi escolhida baseada em alguns trabalhos relacionados oxidação do aço a partir de uma determinada temperatura (DE ANGELIS KORB et al., 2013).

4.4. CARACTERIZAÇÃO

4.4.1. Análise das Fases Obtidas

A determinação das fases presentes nas amostras foi feita pelo método de difração de raios-x (DRX). As análises de DRX foram feitas antes e após o tratamento térmico (feito a 700°C) com a finalidade de verificar se o filme já apresentava a fase desejada (monofásica) bem como analisar a influência da variação de parâmetros (mostradas anteriormente na Tabela 3) sobre a formação das fases. Para realizar este ensaio, foi utilizado o difratômetro de raios-x Philips X'Pert, com uma varredura de 20 a 70° (2 θ), com passo de 0,05° e tempo de captação de 2s. Por meio da ferramenta chamada X'Pert Highscore, foram feitas as análises dos padrões de DRX obtidas dos filmes de LSM, através do banco de dados do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD). A identificação dos picos do difratograma foi realizada comparando-se com o trabalho de TARRAGÓ (2016), que obteve *perovskita* de LSM com determinada pureza.

4.4.2. Análise Microestrutural

Foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para observar as características do filme depositado, bem como determinar sua espessura. Para isso, foi utilizando um microscópio Jeol JSM-6060, através do qual foram geradas micrografias da face da amostra onde se encontra o filme de óxido depositado e também da seção transversal da mesma. Por meio da deposição por *sputtering*, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro, a fim de melhorar a observação dos filmes no equipamento.

A observação no MEV foi utilizada para averiguar as características estruturais do filme, quanto à porosidade e à presença de trincas, levando em consideração que filmes que contêm falhas muito grandes levam ao material a ter desempenho abaixo do esperado. Para medir a espessura, selecionou-se a amostra com o filme mais homogeneamente distribuído, com base nas análises da superfície, e embutiu-se para permitir a análise da parte lateral, conforme mostrado na Figura 10. Após o polimento, a amostra foi analisada no MEV. Posteriormente, foi também utilizado um MEV de bancada Phenom World para fazer uma análise elementar da microestrutura da seção transversal do filme dessa mesma amostra.



Figura 10. Visão transversal da amostra embutida.

4.4.3. Caracterização Elétrica por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy* - EIS), foi realizada a caracterização elétrica. A técnica consiste em investigar a resposta do material baseando-se na observação do mesmo quando colocado entre dois eletrodos e sob a aplicação de um estímulo elétrico, variando a frequência. O estímulo analisado mais comum é uma tensão alternada do tipo senoidal com uma parte real e imaginária da impedância complexa em função da frequência. Essa técnica permite correlacionar valores de resistência e capacitância obtidos na análise devido ao comportamento eletroquímico das amostras. Dessa forma, conforme as condições pré-determinadas do ensaio, haverá fenômenos físico-químicos (adsorção de gases na superfície, reações de oxidação e redução, transporte de cargas nos componentes) que possibilitam a medição desses valores. Para isso, selecionou-se uma amostra recoberta com uma camada de Au (feito por *sputtering*), servindo como eletrodo de contato, e uma amostra sem recobrimento com Au, porém utilizando-se uma pequena tela de Pt sobre ela. As amostras foram analisadas ao ar, utilizando-se uma faixa de temperatura entre 450°C e 700°C, com um passo de 50°C. Em cada temperatura, realizou-se uma análise em que se varreu as frequências em escala logarítmica de 100 mHz e 1MHz, com amplitude de sinal de 50 mV. Para o aquecimento do sistema, foi utilizado um forno INTI modelo FTR-1100 eletricamente conectado ao equipamento METROHM-AUTOLAB, responsável pela geração de dados da técnica, permitindo realização das medidas a altas temperaturas. A Figura 11 mostra uma foto dos equipamentos utilizados nas medidas de impedância.



Figura 11. Foto do equipamento Metro-Ohm Autolab junto ao forno.

Os resultados obtidos foram tratados utilizando a ferramenta Nova 2.0, por meio da qual foram gerados os diagramas de Nyquist por simulação com os dados práticos da análise. A interpretação desses resultados depende de comparação com trabalhos na literatura, pois se podem encontrar algumas divergências na atribuição de certos valores aos fenômenos que ocorrem durante as medidas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a discussão dos resultados obtidos, tomou-se a amostra A5, destacada anteriormente na Tabela 3, como ponto de partida para a análise das fases obtidas. A partir dos parâmetros utilizados para fabricar essa amostra, tomada como padrão, variou-se a diluição da solução precursora em 1,5 mL para mais e para menos e variou-se também a temperatura de deposição, fazendo-se um acréscimo de 100°C, sendo que todas essas variações são representadas pelas outras cinco amostras da Tabela 3. Além disso, será também discutido, a seguir, o resultado de uma amostra teste identificada como AT, fabricada durante testes realizados com o aparato de deposição. Na análise microestrutural da superfície, será feita uma comparação de micrografias de todas as amostras obtidas pela variação dos parâmetros do método CSA. E, por fim, selecionou-se uma amostra para caracterização elétrica para averiguar as propriedades eletrônicas do filme.

5.1. ANÁLISE MACROESTRUTURAL DO FILME

A análise morfológica permite avaliar informações relevantes para a seleção adequada dos parâmetros do método CSA, visto que suas variações têm influência direta nas características e propriedades finais do filme. A correlação da morfologia e das propriedades do material possibilita prever o desempenho do componente durante as condições de uso. Dessa forma, filmes com muitas discontinuidades e trincas apresentam um desempenho insatisfatório tendo em vista sua aplicação como eletrodos de uma SOFC, devido à diminuição da zona TPB na interface eletrólito/eletrodo, prejudicando o transporte de carga.

A Figura 12 mostra uma foto com um substrato sem recobrimento com filme, um substrato com deposição defeituosa, identificada como amostra AT, e um substrato tomado como exemplo de um filme aparentemente com boa qualidade de deposição identificado como amostra A5 (respectivamente em ordem da esquerda para direita na foto), todos vistos a olho nu. Entre as amostras AT e A5, o único parâmetro do método CSA que se variou foi a temperatura do substrato no momento da deposição, em que se utilizou 450°C para a amostra AT e 550°C para a amostra A5.

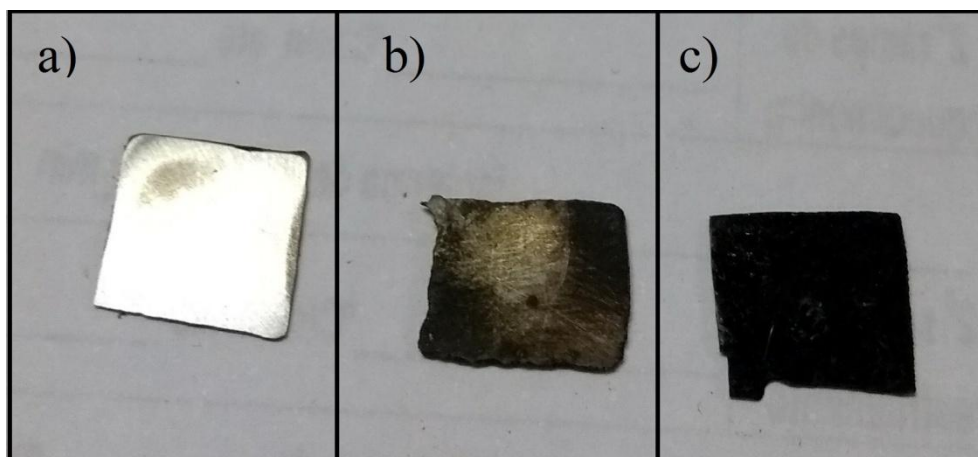


Figura 12. Foto dos substratos vistos a olho nu, onde: **a)** sem filme, **b)** filme com defeito representando a amostra AT **c)** filme aparentemente com boa qualidade representando a amostra A5.

Conforme o trabalho realizado por TARRAGÓ (2016), que depositou LSM em substrato de YSZ, a variação de parâmetros tem grande influência na qualidade dos filmes fabricados. Logo, dependendo dos parâmetros escolhidos para o processo, pode culminar na produção de filmes com muitos defeitos e com excessivas descontinuidades, o que inviabiliza uso do material como cátodo. No caso da amostra AT, o componente foi produzido durante um teste realizado com o aparato de deposição, selecionando os parâmetros descritos anteriormente na Tabela 3 e na Tabela 4. Neste caso, a temperatura de deposição escolhida, que foi de 450°C, é o fator de maior influência na formação defeituosa do filme. O substrato estava a uma temperatura muito baixa para realizar as quatro etapas do processo de combustão da solução de maneira completa na superfície do mesmo, ocasionando a má formação do filme e, consequentemente, o recobrimento incompleto do substrato (TARRAGÓ et al, 2015).

Esta etapa foi de caráter excludente, pois como a amostra AT possui defeitos visíveis a olho nu e, dessa forma, sem aplicabilidade como componente para SOFC. Portanto, não se submeteu às análises subsequentes de difração de raios-x e de MEV junto com as outras seis amostras produzidas, que tiveram deposições aparentemente de boa qualidade.

5.2. ANÁLISE MICROESTRUTURAL DO FILME

5.2.1. Formação de Fases Cristalinas

A análise por Difração de Raios-x foi utilizada com o intuito de confirmar a formação da fase cristalina desejada (LSM) antes e após o tratamento térmico, bem como observar a possível presença de fases indesejadas (impurezas), levando em consideração as variações de parâmetros do método CSA. Para os filmes de *perovskita* depositados, foi identificada a ficha ICDD 00-051-0409, correspondente ao LSM cuja estrutura cristalina é romboédrica e com fórmula empírica $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$.

Inicialmente, foi estudada a necessidade de utilizar uma etapa de calcinação e a influência da temperatura de deposição para a obtenção da fase desejada, com o objetivo de melhorar o método de fabricação dos filmes de forma que o tempo e o custo de produção sejam minimizados, utilizando-se menores temperaturas de deposição sem prejudicar a qualidade dos filmes obtidos. Baseando-se em parâmetros definidos em trabalhos já realizados com a deposição da LSM sobre substratos cerâmicos, foi selecionada a composição A5 para fazer as primeiras caracterizações mantendo fixa a temperatura da placa do aparato a 550°C e caracterizando o filme depositado antes e após calcinação subsequente a 700°C, sendo os difratogramas obtidos mostrados na Figura 13.

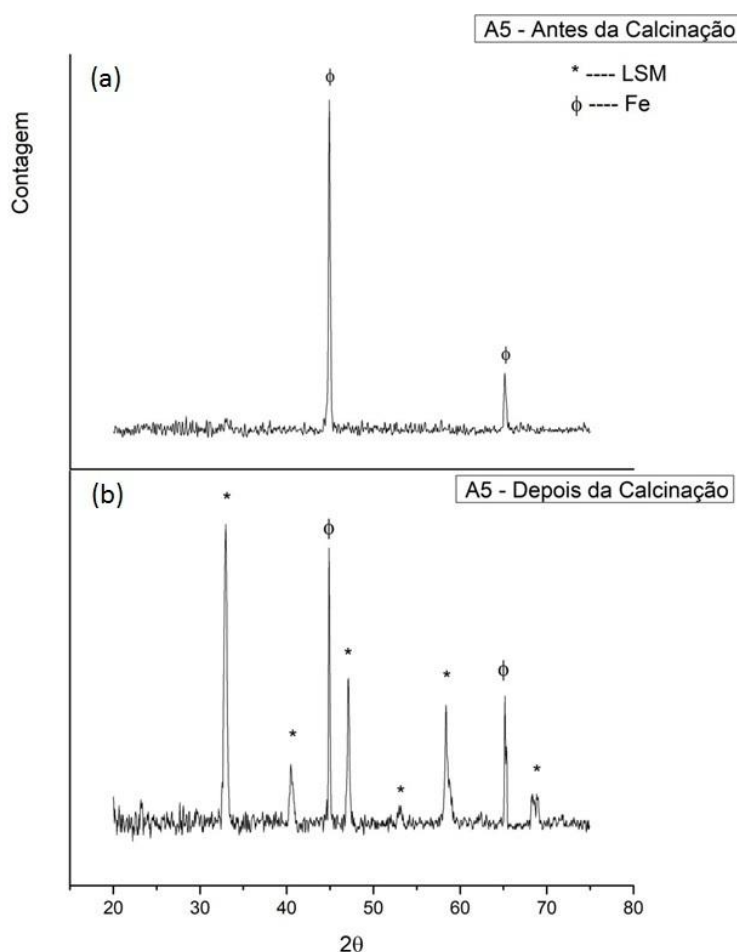


Figura 13. Difratomogramas da amostra A5 **(a)** sem tratamento térmico e **(b)** com tratamento térmico.

A Figura 13 apresenta dois difratogramas da amostra A5, evidenciando o resultado do tratamento térmico ao qual o material foi submetido. Antes da calcinação, não se observa a formação de nenhuma fase cristalina, exceto a presença dos picos do ferro inerente ao substrato de aço AISI 430. No entanto, após calcinação, observa-se a formação da fase desejada de LSM. Esse resultado é atribuído à baixa temperatura de deposição, que foi de 550°C, utilizada no processo, sendo coerente com relatos encontrados na literatura. Geralmente a temperatura de obtenção da fase LSM varia entre 600 e 1000°C (ASSAF e URBANO, 2005).

Os valores obtidos por CONCEIÇÃO et al. (2008), que buscou uma temperatura mínima de calcinação para obtenção da fase LSM sintetizada pelo método citrato, mostram uma faixa entre 700 e 1000°C para a formação de um filme com boa qualidade para a aplicação como cátodo para SOFCs. Isso pode ser observado quando a amostra A5 foi calcinada a uma temperatura de 700°C, visualizando-se a formação de fase cristalina que era esperada pelo aparecimento dos picos típicos de LSM no difratograma (b).

Neste trabalho, para calcinar optou-se por utilizar uma temperatura de 700°C, que é considerada a temperatura mínima desse processo para a boa formação do filme, em virtude das características do substrato, que é um aço inoxidável, podendo oxidar a temperaturas

muito altas (CONCEIÇÃO et al., 2008; AMADO et al., 2007). No entanto, mesmo utilizando-se uma temperatura de calcinação relativamente baixa, os resultados obtidos neste estudo foram semelhantes aos resultados do trabalho de DE ANGELIS KORB et al. (2013), que utilizou o processo de *spray* pirólise para fabricar filmes de cobalita de lantânio dopada com estrôncio (LaSrCoO_3), com uma temperatura de calcinação de 800°C.

Visto que a temperatura tem influência direta na formação da fase de LSM, foi feita uma comparação entre duas temperaturas de deposição tendo em vista a cristalização do filme sem passar por calcinação. Logo, a mesma solução usada na amostra A5, 4,5 % de diluição de água, foi depositada na placa aquecida em uma temperatura superior, isto é 650°C, que foi identificada como amostra A2. A Figura 14 apresenta os difratogramas obtidos após estes testes.

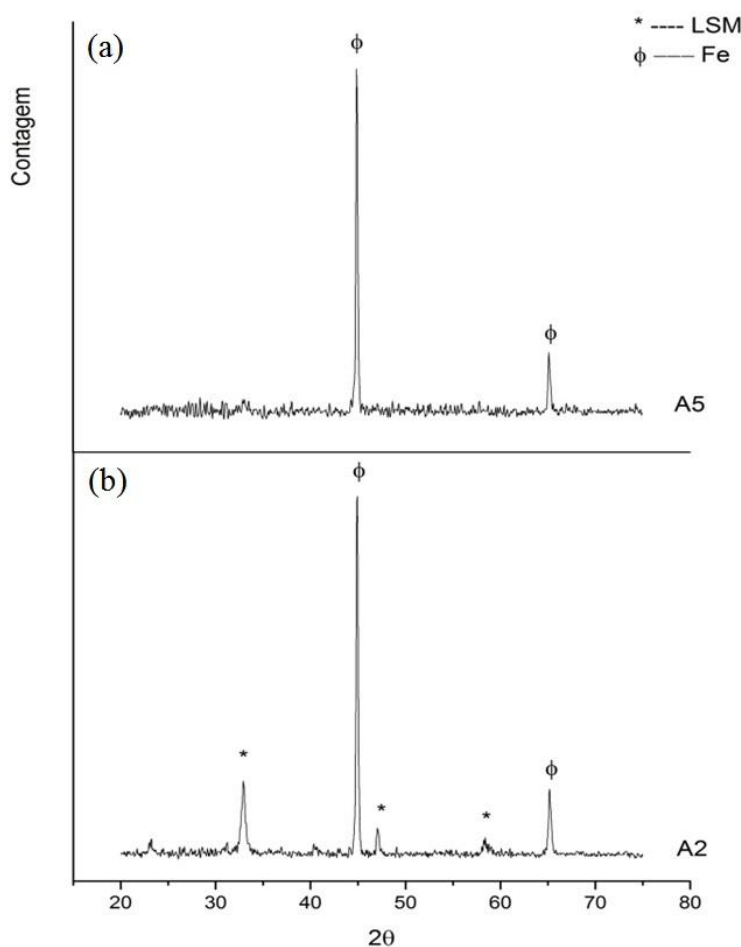


Figura 14. Difratogramas de amostras fabricadas com temperaturas de deposição (a) 550°C (A5) e (b) 650°C (A2) sem tratamento térmico.

No difratograma da Figura 14a, nota-se que o filme fabricado com temperatura de 550°C é amorfo como já era esperado, apresentando um padrão de DRX muito similar ao apresentado na Figura 13a, exibindo apenas os picos característicos do ferro oriundos do substrato metálico.

Porém, observa-se que com acréscimo de 100°C na temperatura da placa de aquecimento, foi possível obter a fase cristalina de LSM sem ser necessária uma calcinação posterior à deposição (Figura 14b). No entanto, os picos característicos do filme de *perovskita* se apresentam com baixa intensidade, isto é, baixa cristalinidade. Logo, todas as amostras apresentadas na Tabela 3 (com a exceção de AT, descartada após análise macroestrutural) foram depositadas sobre placas aquecidas a 550 e 650°C e submetidas à calcinação subsequente a 700°C.

A Figura 15 apresenta uma relação dos difratogramas das amostras A1, A2, A3 onde se utilizou uma temperatura de deposição de 650°C, e das amostras A4, A5 e A6 em que a temperatura de deposição foi de 550°C. A análise foi feita antes das amostras serem submetidas ao tratamento térmico.

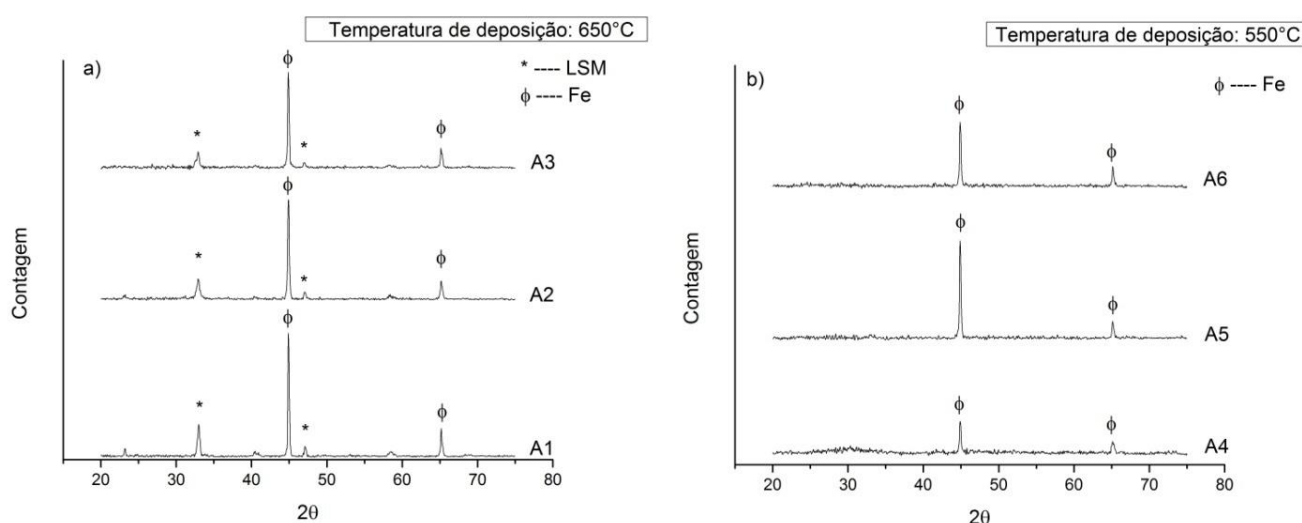


Figura 15. Difratogramas das amostras nas temperaturas de (a) 650°C e de (b) 550°C antes do tratamento térmico.

Com base nos dados obtidos pelos difratogramas da Figura 15, observa-se que a variação na concentração da solução precursora não tende a influenciar na formação da fase de LSM. Os padrões das amostras são muito semelhantes, havendo apenas pequenas variações nas contagens dos picos. Tampouco foi observado picos de fases secundárias, que é um indício da ausência de impurezas no filme.

Entretanto, pode-se perceber que foi possível obter a fase cristalina de LSM após a deposição em placas aquecidas a 650°C mesmo sem uma calcinação posterior. Mesmo assim, para prosseguir com a caracterização dos filmes, foi feita uma calcinação a 700°C, pós deposição, de todas as amostras para garantir a eliminação de compostos orgânicos residuais do processo e obter maior cristalinidade. A Figura 16 mostra os padrões de raios-x obtidos após o tratamento térmico das amostras.

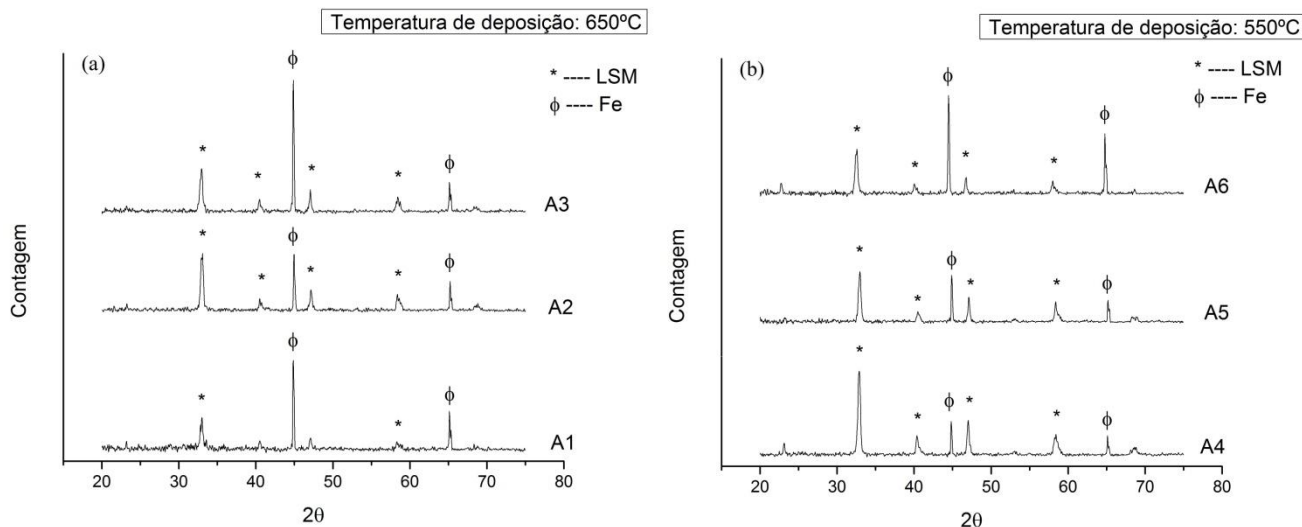


Figura 16. Difratogramas dos filmes de LSM considerando a variação da diluição da solução precursora, após o tratamento térmico a 700°C.

Observou-se que, após o tratamento térmico a 700°C, as amostras que foram depositadas a uma temperatura de 650°C apresentaram os picos característicos da LSM com maior intensidade em relação aos difratogramas das amostras antes da calcinação. Já as amostras fabricadas com temperatura de 550°C, que inicialmente estavam amorfas, passaram a exibir os picos da fase cristalina de LSM.

De maneira geral, comparando-se com resultados encontrados na literatura, é possível dizer que a obtenção dos filmes com a fase desejada não sofre influência de parâmetros como a diluição da solução precursora (TARRAGÓ, 2016). Por outro lado, a formação da fase LSM depende diretamente da temperatura, que tem que ser alta suficiente para atingir a temperatura de cristalização do material que compõe o filme fabricado (BANSAL e ZHONG, 2006). Para a fabricação de filmes de composição química diferente, como a manganita de lantânio dopada com estrôncio e cromo, pode haver a formação de fases secundárias ou impurezas como óxido de cromo, necessitando de calcinação com temperaturas de 1200°C (TARRAGÓ, 2016). Contudo, no caso de filmes de *perovskita* de composição LaSrMnO_3 , usada nesse trabalho, os difratogramas não exibiram nenhum pico de outras fases, resultando num padrão de raios-x semelhante aos padrões encontrados por TARRAGÓ (2016) para a mesma composição, indicando a ausência de impurezas e, desse modo, permitindo a calcinação a uma temperatura relativamente baixa.

5.2.2. Análise Microscópica da Superfície do Filme

As seis amostras foram submetidas a uma análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o intuito de obter informações referentes à morfologia da microestrutura do filme obtido frente à variação dos parâmetros. A Figura 17 apresenta as micrografias de superfície das amostras A1, A2 e A3 após o tratamento térmico, sendo feitas inicialmente em menor magnificação para uma visualização mais representativa que os defeitos microestruturais se apresentaram em toda a superfície, podendo-se identificar

possíveis discontinuidades dos filmes. Depois foi feita uma análise em maior magnificação para identificar a forma das trincas ou dos poros.

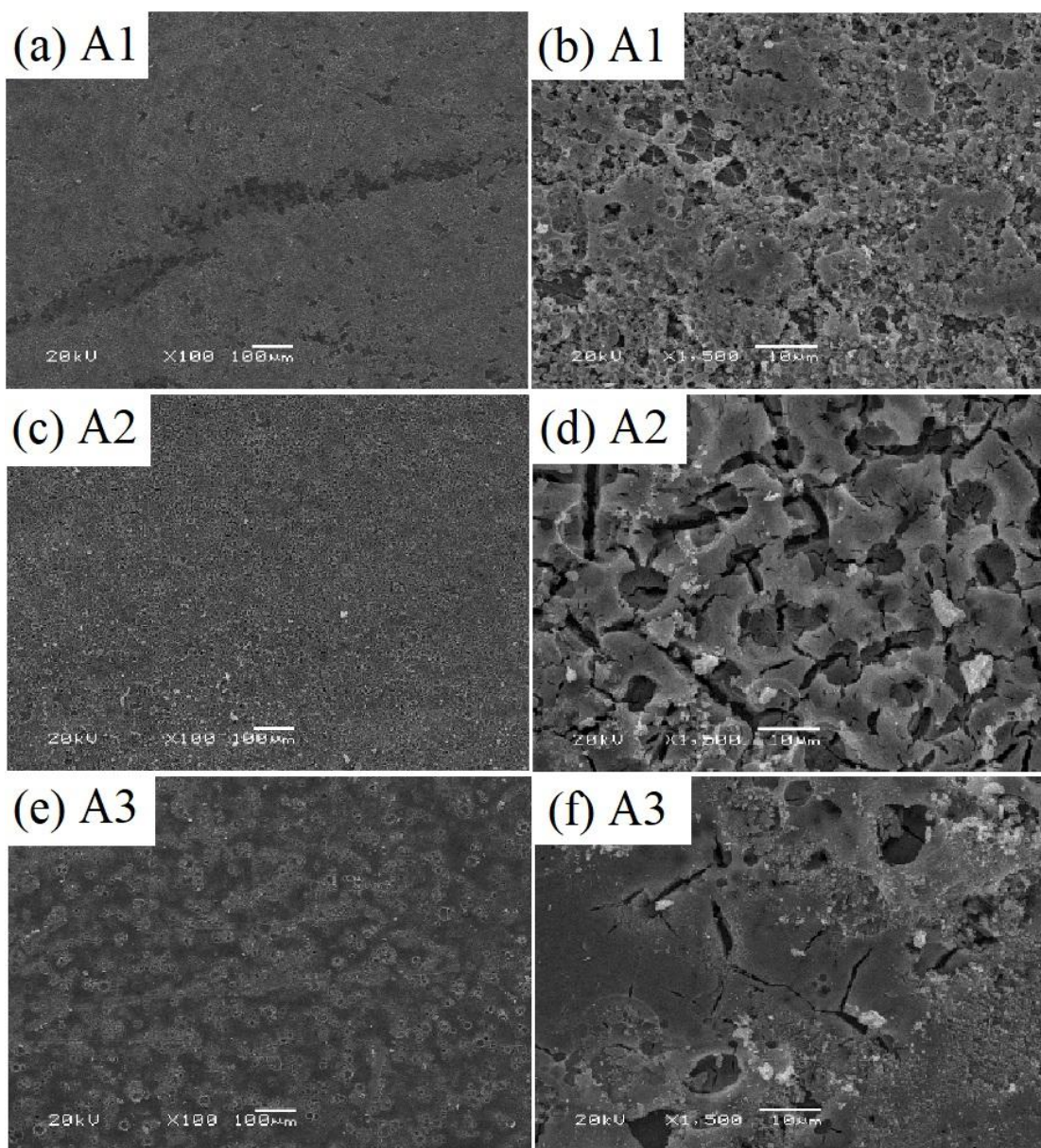


Figura 17. Superfícies das amostras A1, A2 e A3, após calcinação, com temperatura de deposição de 650°C.

Para as amostras apresentadas na Figura 17, o único parâmetro variado foi a diluição da solução precursora. A solução usada para preparar a amostra A1 foi a mais concentrada e viabilizou uma microestrutura homogênea e sem trincas. No entanto, é possível perceber na imagem da Figura 17a que há uma discontinuidade na superfície do filme. Este tipo de defeito pode ser atribuído às características do aparato de deposição, pois pode ter ocorrido devido às variações severas de temperatura durante o processo de deposição, visto que o substrato é aquecido a partir da face em contato com a placa de deposição, enquanto a face oposta recebe a solução precursora aspergida por um fluxo de ar em temperatura ambiente. A amostra A2 não apresenta discontinuidades e possui uma estrutura porosa satisfatória. Porém, observou-se a presença de muitas trincas, as quais também podem ter origem na variação

severa de temperatura no momento da deposição. A amostra A3, de concentração mais baixa, apresenta uma microestrutura muito irregular, isto é, com partes mais densas e outras mais porosas. Além disso, nota-se a presença de trincas.

A Figura 18 apresenta as amostras A4, A5, A5 após o tratamento térmico, sendo avaliadas sob os mesmos parâmetros das amostras anteriores, com a exceção da temperatura de diluição, que foi 100°C menor.

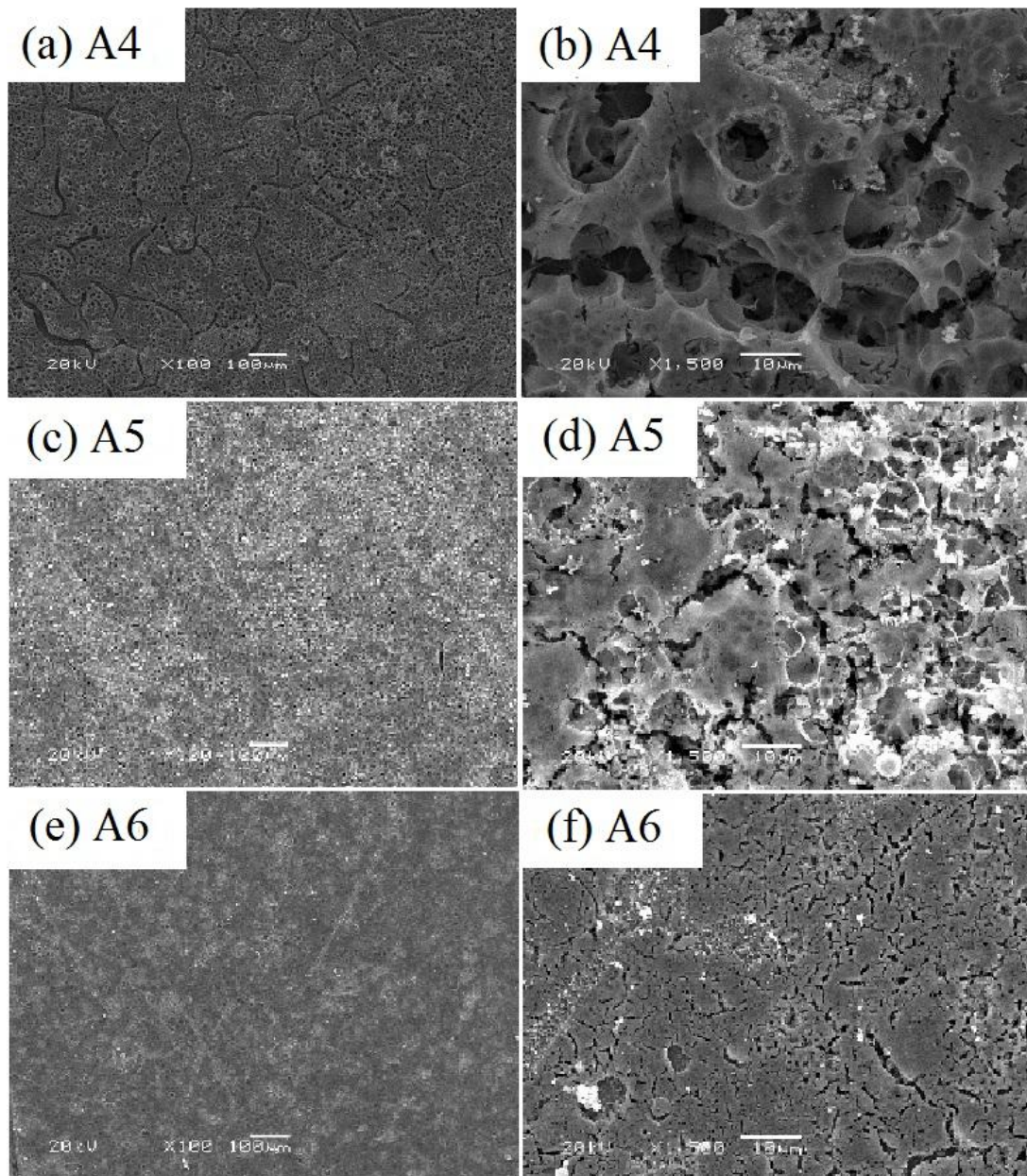


Figura 18. Superfícies das amostras A4, A5 e A6, após calcinação, com temperatura de deposição de 550°C.

Avaliando as micrografias da Figura 18, observou-se que a amostra A5 apresenta filme descontínuo e maior quantidade de trinca. Por outro lado, a amostra A6 apresenta uma microestrutura homogênea com menor descontinuidade e também a presença de trinca de menor tamanho. A amostra A4, no entanto, apresentou uma microestrutura porosa, sem

descontinuidade, com poros interconectados. Dentre todas as micrografias avaliadas, a microestrutura da amostra A4 foi a que obteve o resultado mais satisfatório, reforçando a ideia de que as amostras preparadas com soluções precursoras mais concentradas produzirão filmes mais homogêneos e com menos trincas. A amostra A5, embora tenha apresentado as fases de LSM com picos mais intensos conforme a análise de DRX, exibiu uma superfície com muitas trincas, indicando que a formação da fase de LSM é um processo independente da formação microestrutural adequada. Comparando-se as amostras da Figura 17 com as amostras da Figura 18, pode-se dizer que a temperatura de deposição não influenciou muito na qualidade dos filmes obtidos, embora as amostras obtidas a 650°C tenham sido levemente superior às amostras produzidas a 550°C. Isso pode ser atribuído à temperatura da reação de combustão, que é favorecida quando se eleva a temperatura da placa de aquecimento.

A amostra A4, de melhor microestrutura, foi selecionada para uma análise sobre o efeito da calcinação, feita a 700°C, na microestrutura do filme de LSM, mostrada na Figura 19.

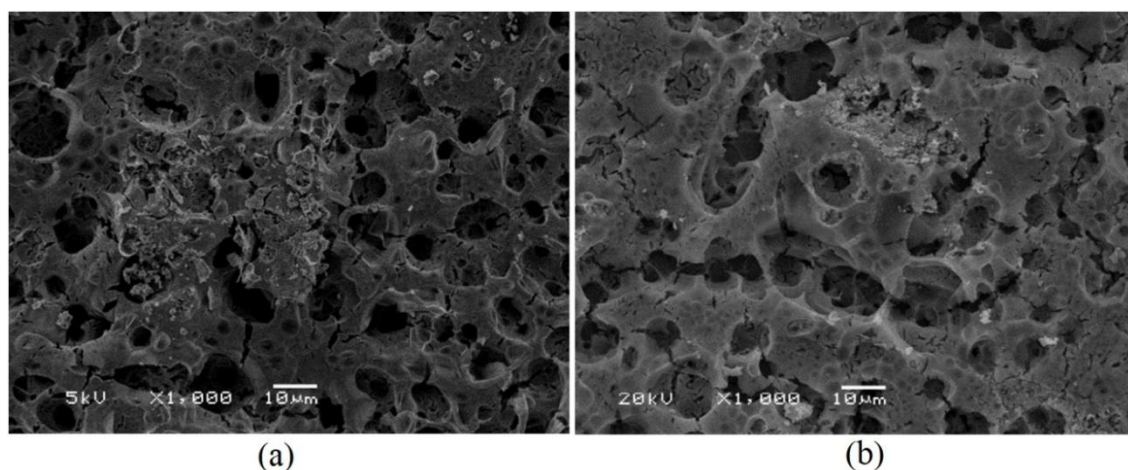


Figura 19. Micrografias da amostra A4 (a) antes e (b) após a calcinação.

Embora o tratamento térmico seja importante para eliminação de material orgânico residual e estabilização da fase do filme de *perovskita*, a morfologia do filme não sofre influência do mesmo, apresentando uma microestrutura praticamente inalterada após a calcinação. Um estudo realizado por DE ANGELIS KORB et al. (2013) apresentou resultados semelhantes, onde foi depositado um filme cobalita de lantânio dopada com estrôncio em substrato de aço inoxidável pelo método de *spray* pirólise, o que foi visto que a microestrutura da *perovskita* não sofreu mudanças mesmo utilizando uma temperatura de calcinação de 850°C.

5.2.3. Análise da Espessura

Para a medição da espessura, foi selecionada a amostra A6, que apresentou uma microestrutura homogênea conforme comentado anteriormente. A Figura 20 apresenta uma imagem transversal da amostra, feita inicialmente a uma magnificação menor para uma visualização geral.

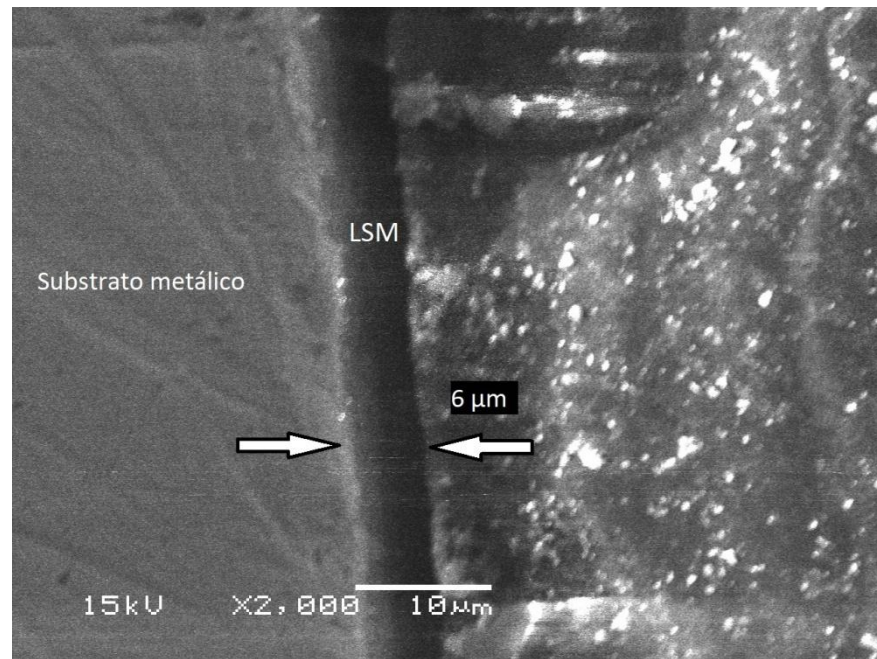


Figura 20. Vista transversal da amostra A6, evidenciando a espessura do filme de LSM.

Observou-se que o filme de LSM depositado na amostra A6 teve uma espessura de aproximadamente $6\mu\text{m}$. Posteriormente, foi feita uma análise em magnificação maior para corroborar com o resultado obtido, mostrado na Figura 21.

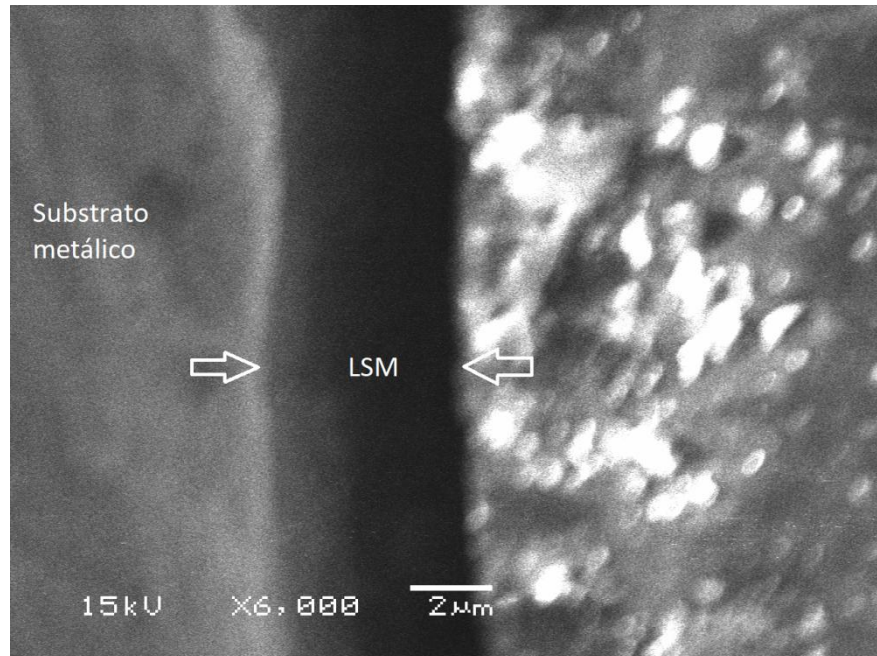


Figura 21. Espessura da camada de LSM da amostra A6 vista com uma magnificação maior.

Os resultados obtidos foram similares aos resultados encontrados no trabalho de DE ANGELIS KORB et al. (2013), que obteve espessuras entre 8 e $10\mu\text{m}$ ao depositar filmes de cobalita de lantânio dopada com estrôncio em substrato de aço inoxidável pelo método *spray* pirólise. No estudo de TARRAGÓ (2016), foram obtidos filmes de LSM em substrato cerâmico com espessura de $18\mu\text{m}$ usando o método CSA com uma solução precursora

utilizando-se uma diluição em água de 3,0 mL, isto é uma solução menos diluída do que a da amostra A6 usada neste trabalho. A maior diluição usada na amostra A6 pode ter contribuído para a obtenção de uma espessura de filme menor do que a obtida no trabalho do TARRAGÓ, (2016). Logo, comprovando que quanto maior a concentração da solução, mais espesso será o filme.

A fim de se obter mais informações sobre a formação da interface interconector/eletrodo, foi feita uma varredura de EDS no modo *linescan*, realizando-se uma análise em uma linha de varredura que se inicia no interconector chegando-se até o filme de LSM, ou seja, até o eletrodo, monitorando-se a presença dos principais elementos de cada componente, que são respectivamente o Fe e o La. A Figura 22 apresenta a região na qual essa análise foi realizada.

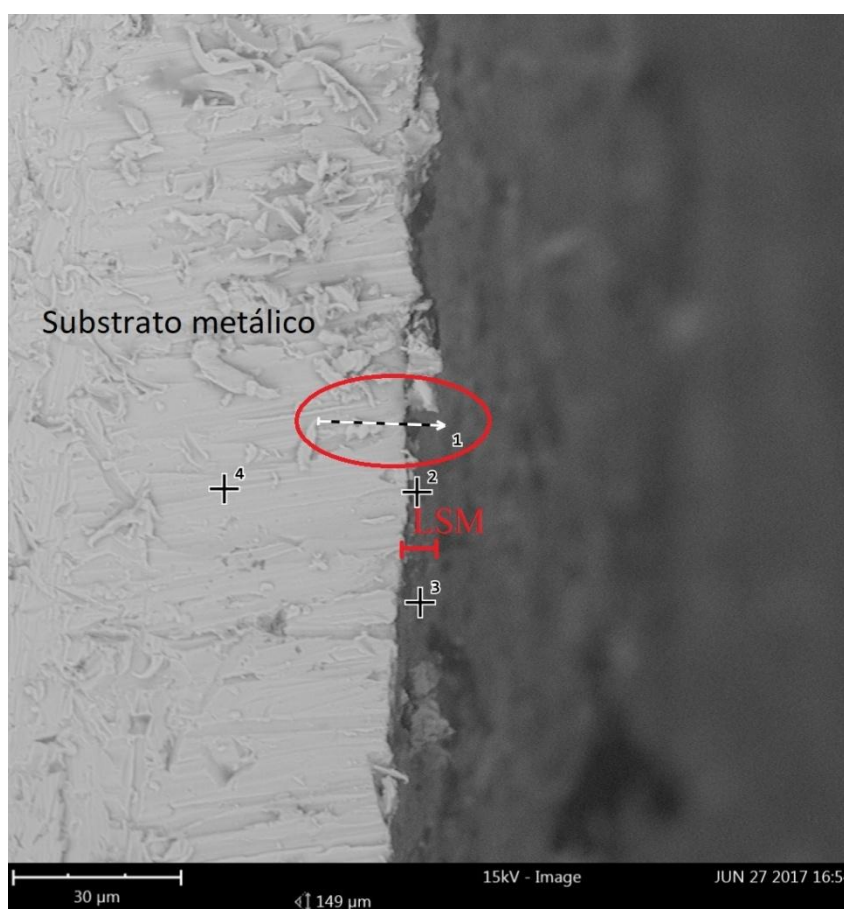


Figura 22. Micrografia da amostra A6 feita no MEV para análise elementar.

A Figura 23 mostra o resultado da varredura em *linescan* obtida, podendo-se observar que a medida não foi adequada para a medição da espessura, uma vez que o equipamento não gera dados da distância percorrida pela porcentagem de elementos durante a varredura. Porém, foi possível fazer uma análise qualitativa da interface, onde é possível notar que os teores de Fe decaem drasticamente ao mesmo tempo que os teores de La aumentam da mesma forma.

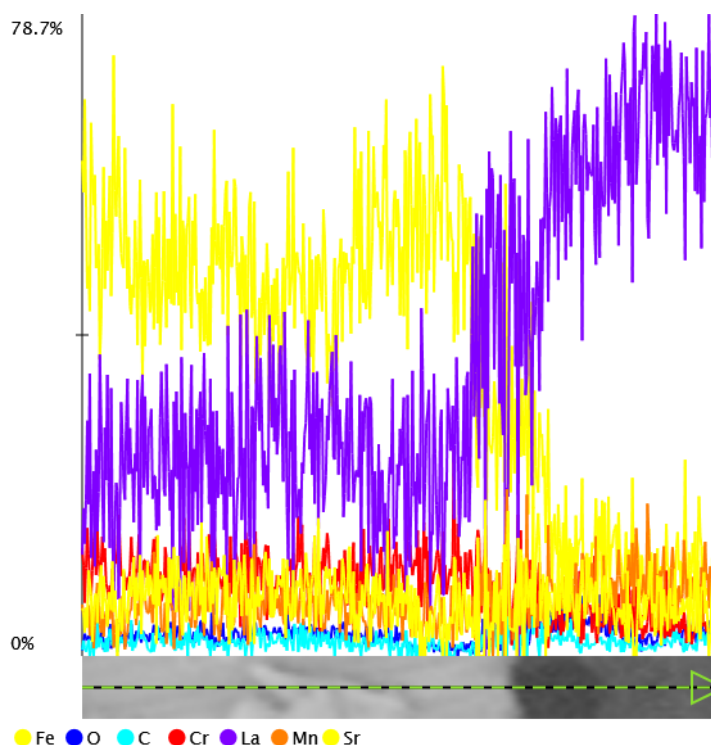


Figura 23. Linescan partindo do substrato metálico até o filme de LSM.

5.3. CARACTERIZAÇÃO ELETRÍCA

A caracterização elétrica foi feita pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, com a finalidade de averiguar o comportamento da interface sólida interconector/eletrodo, através da medição dos valores de resistência de polarização interfacial sob influência da temperatura. Esse comportamento elétrico interfacial é análogo a um circuito elétrico fechado formado essencialmente por resistores, capacitores e, em alguns casos, indutores. Dessa forma, considerando-se que as propriedades de equilíbrio da interface são representadas pela impedância superficial em circuito aberto, pode-se caracterizar o efeito da microestrutura na resposta eletroquímica, relacionada a trocas de carga e com propriedades catalíticas do eletrodo.

Então, após recobrir com ouro para medidas mais precisas, foi selecionada a amostra com a melhor microestrutura, A4, baseada nas micrografias geradas no MEV, para fazer medidas de impedância em diferentes temperaturas. Os dados obtidos do ensaio foram plotados no diagrama de Nyquist com o intuito de fazer a montagem do circuito equivalente ao processo e, desse modo, chegar aos valores de resistência e capacitância do material. A Figura 24 mostra os espectros de impedância obtidos da amostra A4 nas temperaturas de 550, 650 e 700°C.

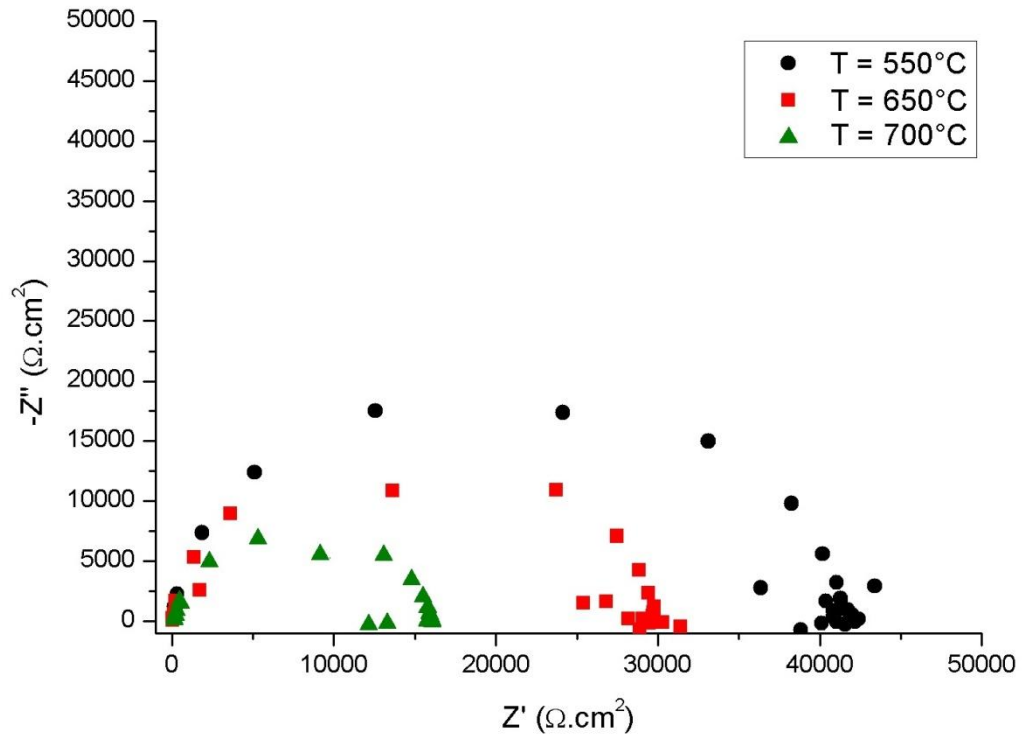


Figura 24. Espectros de impedância, em diferentes temperaturas, do interconector metálico revestido com LSM.

Pelo diagrama de Nyquist, observou-se que o material tem um comportamento típico de um cerâmico, pois os valores de resistência diminuem com o aumento da temperatura. Além disso, pode-se observar que os semicírculos formados são semelhantes entre si em cada temperatura, com um leve abaulamento no topo. Esse abaulamento pode ser atribuído à ocorrência de dois fenômenos na microestrutura. Contudo, como as medidas realizadas tiveram valores muito diferentes com os valores encontrados na literatura (possivelmente pelo recobrimento inadequado da amostra com Au), não foi possível fazer comparações pertinentes que pudessem fornecer informações precisas sobre quais fenômenos supostamente estejam ocorrendo durante o ensaio.

Segundo a literatura, esses fenômenos podem ser provavelmente a resistência de aglomerados ou a resistência dos poros do material cerâmico, que neste caso é o filme de *perovskita* depositada (MORALES et al., 2008). Outro fator que pode contribuir para resistência é a presença de uma camada de óxido protetor do aço inoxidável localizada na interface interconector/eletrodo (KIM et al., 2004).

Desta forma, considerou-se que a resistência máxima é a resistência indicada pelo semicírculo grande em evidência no diagrama e, baseado nisso, foi feito um circuito equivalente do processo, mostrado na Figura 25, onde R_1 é a resistência da interface eletrodo/interconector, R_2 é a resistência do eletrodo (filme de LSM) oriunda de efeitos da

microestrutura da LSM, como poros e aglomerados. Por outro lado, CPE (*Constant Phase Equivalent*) representa o elemento de fase constante associado ao processo.

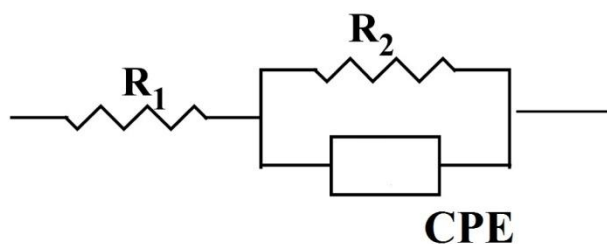


Figura 25. Circuito equivalente do processo.

Com base nesse circuito equivalente, foram obtidos os valores de resistência do material para cada temperatura, vistos na Tabela 5.

Tabela 5. Valores das resistências R_2 em cada temperatura de análise.

Temperatura [°C]	Temperatura [K]	1000/T [K ⁻¹]	Resistência R_2 [Ω]	Log(R_2)	CPE [F.cm ⁻¹]
550	823	1,215	41300	4,616	$2,95 \times 10^{-10}$
650	923	1,083	29600	4,471	$1,91 \times 10^{-10}$
700	973	1,028	15000	4,176	$0,93 \times 10^{-10}$

Com os valores de CPE obtidos, pode-se inferir que as resistências apresentadas no diagrama de Nyquist da Figura 25 podem ser correspondentes à resistência causada pelos poros e aglomerados do filme de LSM a baixas frequências.

Tabela 6. Valores típicos de CPE para os diferentes processos de um material cerâmico (MORALES et al., 2008).

Tipo de Processo	CPE (F.cm ⁻¹)
Interior do grão (bulk)	10^{-12}
Fases secundárias	10^{-11}
Contorno de drão	$10^{-8} - 10^{-11}$
Interior do grão em ferroelétricos	$10^{-9} - 10^{-10}$
Camada superficial	$10^{-7} - 10^{-9}$
Interfase amostra/eletrodo	$10^{-5} - 10^{-7}$
Reações eletroquímicas	10^{-4}

A Figura 26 ilustra um desenho esquemático com a contribuição da resistência dos poros no material cerâmico, dificultando o livre caminho médio dos elétrons.

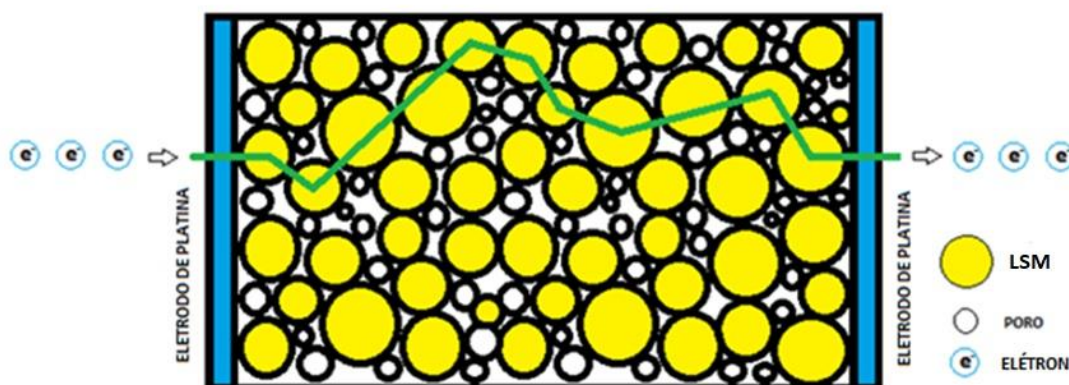


Figura 26. Desenho esquemático da influência dos poros do filme no livre caminho médio dos elétrons no cátodo.

Para determinar a energia de ativação do processo, usou-se os dados da Tabela 5, permitindo a obtenção do diagrama de Arrhenius, usando valores da resistência em escala logarítmica pelo inverso da temperatura representado na Figura 27.

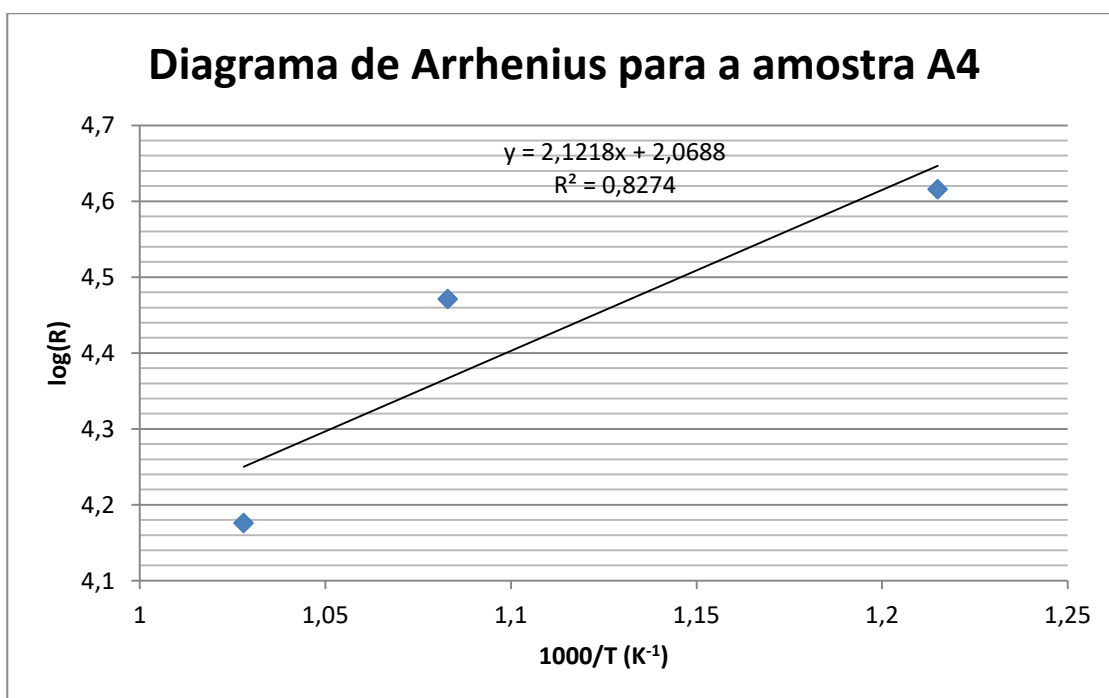


Figura 27. Diagrama de Arrhenius da amostra 4 para as temperaturas analisadas no ensaio de EIS.

Multiplicando-se o valor da inclinação da reta pela Constante de Boltzmann K , obtém-se que a energia de ativação do filme de manganita de lantânio dopada com estrôncio foi de $1,832 \times 10^{-4}$ eV. Esse valor foi muito inferior aos valores encontrados na literatura. Isso pode justificado pelo fato dos três pontos analisados não formarem exatamente uma reta no diagrama de Arrhenius (o valor de R^2 no gráfico da Figura 27 deveria ser mais próximo de 0,99), dando indícios de que, além da contribuição dos poros na resistência máxima R_2 , outros fenômenos eletroquímicos podem estar ocorrendo, o que requer que a caracterização elétrica seja feita de forma mais detalhada para obter-se valores de resistência máxima mais precisos, permitindo comparações construtivas com resultados na literatura. Em um trabalho realizado

por KIM et al. (2004) que obtiveram filmes de LSM sobre substrato metálico através do método *dip coating*, os valores encontrados referentes à energia de ativação do filme de LSM foi entre 0,779 e 0,810 eV. Segundo a Teoria de Bandas, o baixo valor da energia de ativação encontrado indica que o material possui um valor de *gap* baixo, caracterizando-o como um semicondutor com condutividade relativamente alta.

6. CONCLUSÕES

O método CSA permitiu a obtenção e deposição de filmes de LSM, para aplicação como cátodo de uma SOFC, sobre substrato metálico, apresentando-se como uma técnica extremamente versátil e simples por não necessitar de equipamentos relativamente caros e complexos nem de matérias-primas de alto custo. Através desse método, foi possível obter filmes com grau de pureza adequada para a composição utilizada. Pelas diversas variáveis que a técnica possui, é possível ter bom controle microestrutural na fabricação do filme, embora o aparato utilizado para realizar as deposições do filme necessite de muitos ajustes, pois está sujeito a erros manuais do operador, o que pode dificultar a reprodutibilidade dos resultados.

Com uma temperatura de deposição de 650°C, foi possível obter filmes cristalinos de LSM sem a utilização de tratamento térmico posterior, indicando que a técnica tenha potencial para produzir filmes com cristalinidade adequada com determinado ajuste de parâmetros. A diluição da solução não teve influência na formação das fases, entretanto as características morfológicas dependeram tanto da temperatura de deposição quanto da concentração da solução. Os filmes com melhores microestruturas foram obtidos a partir de soluções precursoras mais concentradas e temperaturas de deposição mais baixas, produzindo amostras com menos defeitos e permitindo porosidade interconectada, que é desejável para sua aplicação como cátodo, já que isso favorece o fluxo de oxigênio pelo interior do eletrodo. Com a caracterização elétrica por meio da técnica de EIS, foi possível verificar que a amostra analisada possui um comportamento típico de material cerâmico, isto é, o material tornou-se cada vez mais condutor com o aumento da temperatura. O valor obtido referente à energia de ativação foi $1,832 \times 10^{-4}$ eV, sendo muito abaixo do esperado.

Enfim, com esse trabalho, foi possível fazer a deposição de filme cerâmico através do método CSA, o qual se mostrou acessível e econômico, além de possibilitar um grande potencial para a fabricação de componentes de células combustíveis.

7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a aderência dos filmes de *perovskita* em substrato metálico por meio de ensaios normatizados.
- Variar outros parâmetros do método CSA de modo que as amostras não necessitem de um tratamento térmico posterior de modo a obter filmes mais homogêneos e sem defeitos.
- Estudar formas de ajuste do aparato de deposição, de forma a torná-lo mais automatizado, para reduzir chances de erros manuais.
- Fazer caracterização elétrica dos filmes de forma mais detalhada.

8. REFERÊNCIAS

- AMADO, R. S. et al., “Pilhas a Combustível de Óxido Sólido: Materiais, Componentes e Configurações”, **Química Nova**, v. 30, pp. 189-197, 2007.
- ASSAF, J. M.; URBANO, I.C., “Catalisadores do tipo perovskitas para combustão de metano”. **VI COBEQ, Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Unicamp, FEG**, 2005.
- ATKINSON, A et al., “Advanced anodes for high-temperature fuel cells”, **J. Nature Mater.** **3**, p. 17, 2004.
- BANSAL, N. P.; ZHONG, Z. Combustion synthesis of $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-x}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-x}$ nanopowders for solid oxide fuel cell cathodes. **Journal of Power Sources**, v. 158, n. 1, p. 148–153, jul. 2006.
- BECKEL, D. et al. Electrochemical performance of LSCF based thin film cathodes prepared by spray pyrolysis. **Solid State Ionics**, v. 178, n. 5-6, p. 407–415, mar. 2007.
- BELL, R. Influence of synthesis route on the catalytic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. **Solid State Ionics**, v. 131, n. 3-4, p. 211–220, 2 jun. 2000.
- BOAVENTURA J. S.; TEIXEIRA L. S. G.; PONTES L. A. M.; DA SILVA M. A.; FIUZA R. P., "A Utilização de Etanol em Célula a Combustível de Óxido Sólido". **Química Nova**, Vol. 35, No. 8, 1635-1643, 2012.
- CHRUNEOS, A. et al. Oxygen transport in perovskite and related oxides: A brief review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 494, n. 1-2, p. 190–195, abr. 2010.
- CONCEIÇÃO, L. et al. Effect of propellant on the combustion synthesized Sr-doped LaMnO_3 powders. **Ceramics International**, v. 35, n. 4, p. 1683–1687, maio 2008.
- CONCEIÇÃO, L. et al. Thin films of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ dip-coated on Fe–Cr alloys for SOFC metallic interconnect. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 35, p. 15335–15347, nov. 2013.
- DE ANGELIS KORB, M. et al. Modification of the $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ coating deposited on ferritic stainless steel by spray pyrolysis after oxidation in air at high temperature. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 11, p. 4760–4766, abr. 2013.
- FIERRO, J. L. G.; TEJUCA, L.G., 1993, in: “Properties and Applications of Perovskite Type Oxides”. Ed.; **Marcel Dekker**, New York, p. 195.

FLORIO, D. Z. DE et al. Materiais cerâmicos para células a combustível. **Cerâmica**, v. 50, n. 316, p. 569–571, dez. 2004.

FLORIO, D. Z. Et al., Direcionamentos da Tecnologia Industrial de Células a Combustível de Óxido Sólido; **Quim. Nova**, 30, 1339, 2007.

GHARBAGE, B. et al. Preparation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ thin films by a pyrosol derived method. **Materials Research Bulletin**, v. 26, n. 10, p. 1001–1007, out. 1991.

JAIN, S. R. et al., A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. **Combustion and Flame**, v. 40, n. p. 71–79, jan. 1981.

JIANG, S.P. Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review. **J. Mater. Sci.**, v. 43, p. 6799–6833, 2008.

KAUS, I. et al., “Synthesis and Characterization of Nanocrystalline YSZ Powder by Smoldering Combustion Synthesis”. **Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials**, Article ID 49283, p. 1–7, 2006.

KIM, J. H. et al., Effect of slurry-coated LaSrMnO_3 on the electrical property of Fe-Cr alloy for metallic interconnect of SOFC. **Solid State Ionics**, v. 174, n. 1-4, p. 185–191, 2004.

MAHATO, N. et al. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A136review. **Progress in Materials Science**, v. 72, p. 141–337, 2015.

MINH, N Q; TAKAHASHI, T; Science and Technology of Ceramic Fuel Cells, **Elsevier**, Amsterdam 1995.

MORALES, J. C. R. et al. **Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos (SOFC)**. 1st. ed. Santa Cruz de Tenerife, España: Gráficas Tenerife, S.A., 2008.

NGUYEN Q. M., Ceramic Fuel Cells. **J. Am. Ceram. Soc.**;76(3): 563–88, 1993.

PECHINI, M.P., “Method of Preparing Lead and Alkaline-earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form Capacitors” **US Patent n° 3330697**, 1967.

SCHUEGRAF, K. K; **Handbook of thin film deposition processes and techniques (Materials and processing technology)**, William Andrew, 2002.

SINGHAL, S. C., “Advances in Solid Oxide Fuel Cell Technology”, **Solid States Ionics**, v. 135, pp. 305-313, 2000.

STAMBOULI, A. B.; TRAVERSA, E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): A review of an environmentally clean and efficient source of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 6, n. 5, p. 433–455, 2002.

TARRAGÓ, D. P. PROCESSO DE COMBUSTÃO DE SOLUÇÃO ASPERGIDA (CSA) PARA OBTENÇÃO DE ELETRODOS PARA SOFC. 2016, 132 f. TESE (Doutorado em Engenharia. Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais) PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E DE MATERIAIS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS.

TARRAGÓ, D. P. MALFATTI, C.F., SOUSA, V.C. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE FILME CERÂMICO SOBRE SUBSTRATO POR COMBUSTÃO DE SOLUÇÃO ASPERGIDA (CSA). **Patente de Invenção**. Número de Registro: BR 10 2017 008343 8. Data de depósito 24/04/2017.:Número de depósito: PCT: 870170026530.

TARRAGÓ D. P. et al., “Influence of fuel on morphology of LSM powders obtained by solution combustion synthesis”, **Elsevier**, Powder Technology 269, p. 481-487, 2015.

ZHANG, Y.; STANGLE, Y. G. C, “Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process”. **J. Master. Res.**, v. 9, p.1997-2004, 1994.

ZHU, H.; KEE, R.J. “Thermodynamics of SOFC efficiency and fuel utilization as functions of fuel mixtures and operating conditions”. **J. Power Sources**, v. 161, p. 957-964, 2006.